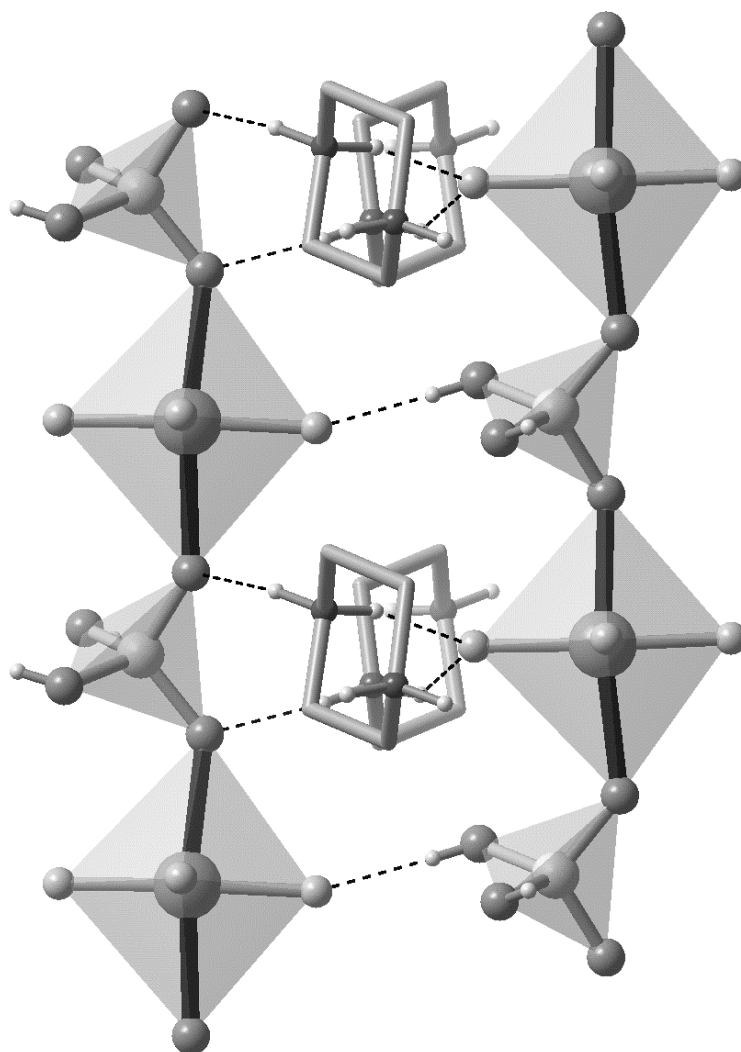


Ronald Stief

**Zur Strukturchemie von Phosphato-fluoromanganaten(III) und
Fluoromanganaten(III) mit organischen Stickstoffkationen**



**Zur Strukturchemie von Phosphato-fluoromanganaten(III) und
Fluoromanganaten(III) mit organischen Stickstoffkationen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Ronald Stief

aus Körner/Thüringen

Marburg/Lahn 1999

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 01.02.1999 angenommen

Erstgutachter:	Prof. Dr. W. Massa
Zweitgutachter:	Prof. Dr. D. Babel
Tag der mündlichen Prüfung:	09.02.1999

Für meine Mutter und meinen verstorbenen Vater

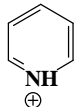
Für meine Frau Sabine und Oliver

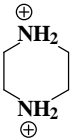
Für alle meine Freunde

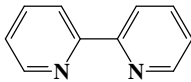
A EINLEITUNG 5

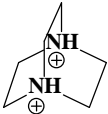
B ALLGEMEINER TEIL 7

B.1 Mn(III)-Fluoride und Fluoridphosphate 7

B.1.1	Verbindungen mit		(= pyH) als Gegenion	7
B.1.1.1	pyH[MnF ₄ (H ₂ O) ₂] /S1/			8
B.1.1.2	pyHMn(H ₂ PO ₄)F(HPO ₄)·H ₂ O /S2/			12
B.1.1.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA) von /S2/			19
B.1.1.4	Magnetische Untersuchungen an /S2/		(J. Pebler)	20
B.1.1.5	Spektroskopische Untersuchungen an /S1/ und /S2/			24
B.1.1.6	pyHMn(H ₂ PO ₄)F(HPO ₄)·½H ₂ O /S3/			26

B.1.2	Verbindungen mit		(= pipzH₂) als Gegenion	32
B.1.2.1	pipzH ₂ [MnF ₄ (H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O /S4/			33
B.1.2.2	pipzH ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)]·H ₂ O /S5/			37
B.1.2.3	(pipzH ₂) ₂ [MnF ₆](HF ₂)·2HF /S6/			42
B.1.2.4	(pipzH ₂) ₃ [Mn ₄ F ₁₈ (H ₂ O)]·H ₂ O /S7/			46
B.1.2.5	(pipzH ₂) ₂ Mn ₃ F ₁₂ (H ₂ O)(HF ₂) /S8/			50
B.1.2.6	pipzH ₂ Mn ₂ F ₈ /S9/			56
B.1.2.7	pipzH ₂ Mn(H ₂ PO ₄)F ₄ -Typ 1 /S10/			61
B.1.2.8	Magnetische Untersuchungen an /S10/		(J. Pebler)	65
B.1.2.9	pipzH ₂ Mn(H ₂ PO ₄)F ₄ -Typ 2 /S11/			67
B.1.2.10	pipzH ₂ Mn(H ₂ O)F ₂ (HPO ₄)(H ₂ PO ₄) /S12/			73
B.1.2.11	Spektroskopische Untersuchungen an Piperaziniumverbindungen			78

B.1.3	Verbindungen mit		(= 2,2'-bipy) als Liganden	84
B.1.3.1	2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄)F ₂ ·H ₂ O /S13/			85
B.1.3.2	2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄) ₂ F /S14/			91

B.1.3.3	Spektroskopische Untersuchungen an /S13/ und /S14	98
B.1.4	 (=DABCOH ₂) als Gegenion	100
B.1.4.1	(DABCOH ₂) ₂ [Mn ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ F ₈] /S15/	101
B.1.4.2	Spektroskopische Untersuchungen an /S15/	106
B.1.5	Verbindungen mit Na ⁺ als Gegenionen	108
B.1.5.1	Na ₂ MnF ₅ ·H ₂ O /S16/	108
B.1.5.2	Spektroskopische Untersuchungen an /S16/	114
B.1.5.3	Na ₇ [Mn ₅ F ₁₃ (PO ₄) ₃ (H ₂ O) ₃] bei 150K /S17/	116
B.1.5.4	Magnetische Untersuchungen an /S17/ (J. Pebler)	125
B.1.6	Verbindungen mit K ⁺ als Gegenionen	127
B.1.6.1	K ₂ [M(H ₂ PO ₄)F ₂ (HPO ₄)] (M = Mn /S18/, Fe /S19/)	127
B.1.6.2	Vergleich mit der Na-Verbindung /S20/	128
B.2	Übersichtsartiger Vergleich der Fluoride und Fluoridphosphate	138
C.	ZUSAMMENFASSUNG	145
D.	EXPERIMENTELLER TEIL	147
D.1	Verwendete Chemikalien und Darstellung von MnF ₃ ·3H ₂ O	147
D.2	Beschreibung der eingesetzten Präparationsmethoden	148
D.2.1	Diffusionsmethode	148
D.2.2	Eindampfmethode	150
D.2.3	Hydrothermalmethode	151
D.3	Darstellung der einzelnen Verbindungen	151
D.3.1	Darstellung der Verbindungen mit pyH als Gegenion	152
D.3.2	Darstellung der Verbindungen mit pipzH ₂ als Gegenion	155
D.3.3	Darstellung der Verbindungen mit 2,2'-bipy als Ligand	159
D.3.4	Darstellung der Verbindungen mit DABCOH ₂ als Gegenion	160
D.3.5	Darstellung der Verbindungen mit Na/K als Gegenion	160

D.4 Röntgenographische Untersuchungen	163
D.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	163
D.4.2 Einkristalluntersuchungen	164
D.4.2.1 Intensitätsmessungen an Vierkreisdiffraktometern und am Flächendetektor	164
D.4.2.2 Auswertung der Intensitätsdaten und Strukturlösung	166
D.5 Spektroskopische Untersuchungen	167
D.5.1 Infrarotspektren	167
D.5.2 Ligandenfeldspektren	168
D.6 Magnetische Untersuchungen	169
E. ANHANG	170
E.1 Tabellen zu den Strukturbestimmungen	170
E. 2 Tabellen der Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren	185
F. LITERATURVERZEICHNIS	215

verwendete Abkürzungen:

< >	Mittelwerte innerhalb von < > Zeichen
2,2'-bipy	2,2'-Bipyridin
2,6-DMpy	2,6-Dimethylpyridin
2-Picolin	2-Methylpyridin
Abb.	Abbildung
DAB	1,4-Diaminobutan
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DAP	1,3-Diaminopropan
DETA	Diethylentriamin
Kap.	Kapitel
m-Phen	meta-Phenylendiamin
N,N'-DMen	N,N'-Dimethylethylendiamin
N,N-DMen	N,N-Dimethylethylendiamin
NMen	N-Methylethylendiamin
N-Mpipz	N-Methylpiperazin
o-Phen	ortho-Phenylendiamin
OZ	Oxidationszahl
pipz	Piperazin
py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TMBDA	N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
Z	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Allgemeine Anmerkungen:

In den Strukturbildern fett bzw. schwarz gezeichnete Bindungen stellen die durch den Jahn-Teller-Effekt gestreckten Bindungen dar. Zur Vereinfachung der Strukturbilder wurden die an Kohlenstoffatomen gebundenen H-Atome der organischen Kationen nicht gezeichnet, dafür aber bei Bildern der asymmetrischen Einheit berücksichtigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der abgebildeten Auslenkungsellipsoide beträgt 50%, sofern kein anderer Wert angegeben ist.

Die angegebenen prozentualen Oktaeder-Verzerrungen (Streckungen) wurden wie folgt

berechnet: $\left(\frac{\text{Mittelwert der zwei gestreckten Bindungen}}{\text{Mittelwert der vier verkürzten Bindungen}} - 1 \right) * 100.$

A Einleitung

Das Fluoridion spielt aufgrund seiner besonderen Eigenschaften in der Koordinationschemie eine besondere Rolle. Es zeichnet sich vor allem durch seinen kleinen Ionenradius, seine große Elektronegativität sowie die geringe Polarisierbarkeit aus. Wegen der daraus folgenden vergleichsweise übersichtlichen Strukturchemie eignet sich das Fluoridion hervorragend als Ligand in Modellsubstanzen, z.B. zum Studium der Abhängigkeit elektronischer Eigenschaften wie z.B. des Jahn-Teller-Effekts oder physikalischer Eigenschaften wie z.B. des Magnetismus von der Kristallstruktur.

Im Jahre 1937 wurde von H. A. Jahn und E. Teller [1] der nach ihnen benannte Jahn-Teller-Effekt entdeckt. Dieser, teils auch als Jahn-Teller-Theorem bezeichnet, läßt sich so formulieren: Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch auf [2].

Besonders klar bemerkbar macht sich dieser Effekt beim Mn^{3+} -Ion mit F^- als Ligand. Aufgrund der schwachen Ligandenfeldaufspaltung Δ durch Fluoridionen liegt Mn^{3+} in d^4 -high-spin Konfiguration vor und bildet somit als "starkes" Jahn-Teller-Ion mit E_g -Grundzustand fast ausnahmslos gestreckte Oktaeder mit Fluoridliganden [3]. Im σ -antibindenden zweifach entarteten e_g -Zustand kann das vierte Elektron (die drei restlichen belegen den t_{2g} -Zustand) wahlweise das $d_x^2-y^2$ - oder d_z^2 -Orbital belegen. Im ersten Fall führt die Aufhebung der Entartung zu einer Stauchung, im zweiten Fall zu einer Streckung des Oktaeders, wie sie stets gefunden wird.

Nun stellt sich für eine konkrete Struktur die Frage, in welcher Richtung der drei Oktaederachsen die Streckung erfolgt, welche Ordnung die gestreckten Oktaeder in der Struktur zeigen, und wie stark die Verzerrung ist, d.h. wie groß die damit verbundene Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie wird. Strukturbedingt sind die Bindungsstärken der 6 Mn–Ligand-Bindungen häufig unterschiedlich. Bisherige Beobachtungen zeigen, daß sich der Jahn-Teller-Effekt dann stets in Form einer Streckung in Richtung der schwächsten Bindung auswirkt und diese dadurch noch weiter schwächt (Bindungsverlängerung). Am Beispiel von $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$, einer aus trans-eckenverknüpften $[\text{MnF}_4\text{F}_{2/2}]$ -Oktaedern bestehenden Kettenverbindung, ist dies die verbrückende F–Mn–F-Achse [4, 5]. Hier betragen die äquatorialen Mn–F-Bindungen $<185.3 \text{ pm}>$, während für die axialen ein Wert von 209.1 pm gefunden wird. Die daraus resultierende Oktaederverzerrung von 12.8% ist zu ca. einem Drittel auf das μ_2 -F-Atom und zum Hauptteil (2/3) auf den Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen, was sich aus dem Vergleich mit der isotypen nicht Jahn-Teller-verzerrten Fe(III)-Verbindung ergibt [6, 7, 8]. Da in diesem Beispiel schon von vornherein eine niedrigere Lagesymmetrie vorliegt, welche die Entartung des Grundzustandes aufhebt, bezeichnet man die zusätzliche Verzerrung auch als einen Pseudo-Jahn-Teller-Effekt. Dies

trifft auch für Gemischtligand-Komplexe des Mn(III) zu. Der Einfachheit halber soll im folgenden aber nur vom Jahn-Teller-Effekt gesprochen werden.

Seit der Strukturaufklärung von $(\text{TMA})_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [9] durch Kaucic und Bukovec im Jahre 1979 wurden die Untersuchungen an Fluoromanganaten(III) strukturell auf organische Gegenionen ausgedehnt. Erst seit den letzten Jahren wird dieses Gebiet, hauptsächlich mit protonierten Aminen als Kationen, intensiver untersucht. Das Interesse an solchen Verbindungen ist deshalb so groß, weil die organischen Kationen sehr unterschiedliche Geometrien und unterschiedliche Ladungsverteilungen besitzen - im Gegensatz zu den kugelförmigen Alkali- oder Erdalkalitionen. So gibt es nicht nur Mono-, sondern auch Di-, Tri-...Kationen. Desweiteren sind sie aufgrund ihrer aciden H-Atome befähigt Wasserstoffbrücken auszubilden, die strukturstabilisierend wirken können. Ihre unterschiedliche Größe läßt sie meist unterschiedlich stark als "Abstandshalter" zwischen den Mn-Zentren wirken. All die genannten Eigenschaften dieser Gegenkationen können zur Stabilisierung von bevorzugt niederdimensionalen oder oligomeren anionischen Teilstrukturen führen, die in Hinsicht auf die Jahn-Teller-Ordnung, aber auch den Magnetismus, von Interesse sind. Eine besondere Frage werfen Gemischtligand-Komplexe von Jahn-Teller-Ionen auf, z.B. $[\text{MnO}_x\text{F}_{6-x}]$ -Einheiten mit Oxo- und Fluoro-Liganden. Läßt sich vorhersagen, in welcher der nun verschiedenen Oktaederachsen sich eine Jahn-Teller-Verzerrung auswirken wird und bei welchen Liganden sie stärker, bei welchen schwächer ausfällt? Unter den Oxo-Liganden sind - gerade in Kombination mit großen Kationen - Phosphatliganden $[\text{H}_x\text{PO}_4]^{(3-x)-}$ von speziellen Interesse, da sie durch ihre Mehrzähnigkeit die Ausbildung von Gerüststrukturen bis hin zu mikroporösen Materialien bewirken können.

Unter diesen Gesichtspunkten war es Ziel dieser Arbeit, neue Fluoride und Fluoridphosphate des dreiwertigen Mangans mit verschiedenen Kationen zu synthetisieren und diese strukturell, gegebenenfalls auch spektroskopisch und magnetisch, zu untersuchen. Mit anderen Übergangsmetallen als Zentralatom sind Fluoridphosphate schon eingehender untersucht. Besondere materialwissenschaftliche Aufmerksamkeit erwecken hier Fluoridphosphate wie $\text{KFeF}(\text{PO}_4)$ vom KTP-Typ (KTP = Kaliumtitanylphosphat $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ [10]), die wegen ihrer nicht linearen optischen Eigenschaften industrielle Verwendung finden. Auch Fluoridphosphate mit organischen Gegenionen sind aus der Literatur bekannt. An der Universität von Le Mans (Frankreich), wurden schon einige solcher Verbindungen untersucht (meistens mit Ga oder Fe(III) als Zentralatom), die nach der Abkürzung der Universität (ULM-1, ULM-2,...) benannt wurden.

B Allgemeiner Teil

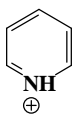
B.1 Mn(III)-Fluoride und Fluoridphosphate

In dieser Arbeit wurden nun systematische Untersuchungen auf dem neuen Gebiet der Fluoridphosphate von Mn(III) vorgenommen. Dabei wurden vorwiegend organische Kationen (protonierte Amine), aber auch die Alkalimetalle Na, und K als Gegenionen eingesetzt, die in der Arbeit nach folgender Gliederung sortiert sind:

pyH⁺, pipzH₂²⁺, 2,2'-bipy (als Ligand), DABCOH₂²⁺, Na⁺, und K⁺.

Die einzelnen Verbindungen konnten durch systematische Variation der einzelnen Komponenten aus den verschiedenen Systemen Kation / Mn(III) / HF / H₂O / ggf. H₃PO₄ erhalten werden. Darin bislang unbekannte Fluoromanganate(III) wurden ebenfalls untersucht. Die HF-sauren Reaktionslösungen beinhalteten MnF₃·3H₂O als Mn(III)-Lieferant (teilweise auch die neuen Fluoridphosphate), das Kation und gegebenenfalls Phosphorsäure oder Phosphatsalze. In den meisten Fällen gelang die Kristallisation durch Diffusion verschiedener organischer Lösungsmittel über die Gasphase in die Reaktionslösung. Einzelheiten zu den verschiedenen Präparationsmethoden sowie ausführliche Beschreibungen der einzelnen Synthesen befinden sich im experimentellen Teil der Arbeit.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Versuche, in den meisten Fällen belegt durch Kristallstrukturanalysen, vorgestellt. Desweiteren werden die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen (Ligandenfeld- und IR-Spektren) sowie teilweise auch magnetischer Messungen wiedergegeben..



B.1.1 Verbindungen mit (= pyH) als Gegenion

Aus der Literatur ist im System py / Mn(III) / HF / H₂O / ggf. H₃PO₄ bisher nur eine Verbindung pyHMnF₄·H₂O bekannt [11], zu der keine strukturelle Information vorliegt. In dieser Arbeit wurden mögliche Verbindungen aus HF-saurer Mn(III)-Lösung (MnF₃·3H₂O als Mn(III)-Lieferant) mit unterschiedlicher Konzentration der anderen Komponenten durch Gasphasendiffusion mit Aceton (für /S1/) oder EtOH (für /S2/ und /S3/) kristallisiert. Die einzelnen Komponenten wurden dabei in folgenden molaren Mengenverhältnissen, bezogen auf ein Mol Mangan, variiert: py 1-25; HF 7-111; H₃PO₄ 0-55 Mol. Außerdem wurden die Gesamtkonzentrationen der Reaktionslösungen variiert.

Details zur Synthese von /S1/-/S3/ sowie zur Existenz zweier weiterer Fluoridphosphate sind im experimentellen Teil beschrieben. Es konnten drei Verbindungen in Form von Einkristallen erhalten werden, die Kristallstrukturbestimmungen ermöglichten: Ein Aquafluoromanganat(III) $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ /S1/, welches isolierte $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen enthält, sowie $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4)$ in Form seines Monohydrates /S2/ und Hemihydrates /S3/. An einer Pulverprobe von /S2/ wurden auch magnetische Untersuchungen durchgeführt.

B.1.1.1 $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ /S1/

Strukturbestimmung

/S1/ kristallisiert in großen braunen Tafeln, die unter dem Polarisationsmikroskop Dichroismus von braun nach grün zeigen.

Von solch einem Kristall wurde ein unter dem Polarisationsmikroskop einheitlich auslöschendes quaderförmiges Stück abgeschnitten und bei RT auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Firma Enraf-Nonius) vermessen. Mit Hilfe der Searchroutine wurden 25 Reflexe gesucht und damit eine monokline C-zentrierte Elementarzelle indiziert. Für die Intensitätsdatensammlung wurden die Reflexe einer ganzen Kugel im reziproken Raum von 3.90 bis $29.95^\circ \theta$ im ω -Scanmodus vermessen. Aufgrund der C-zentrierten Zelle wurden die ausgelöschten Reflexe hkl mit $h+k = 2n+1$ nicht gemessen. Ein Intensitätsabfall war aufgrund der stündlichen Überprüfung von 3 Intensitäts-Kontrollreflexen nicht zu beobachten.

Anhand von 25 intensiven Reflexen im hohen Beugungswinkelbereich erfolgte mit dem Programm CELDIM [12] eine Verfeinerung der Elementarzelle zu:

$$a = 769.0(1) \text{ pm} \quad b = 715.4(1) \text{ pm} \quad c = 840.6(1) \text{ pm} \quad \beta = 96.112(7)^\circ.$$

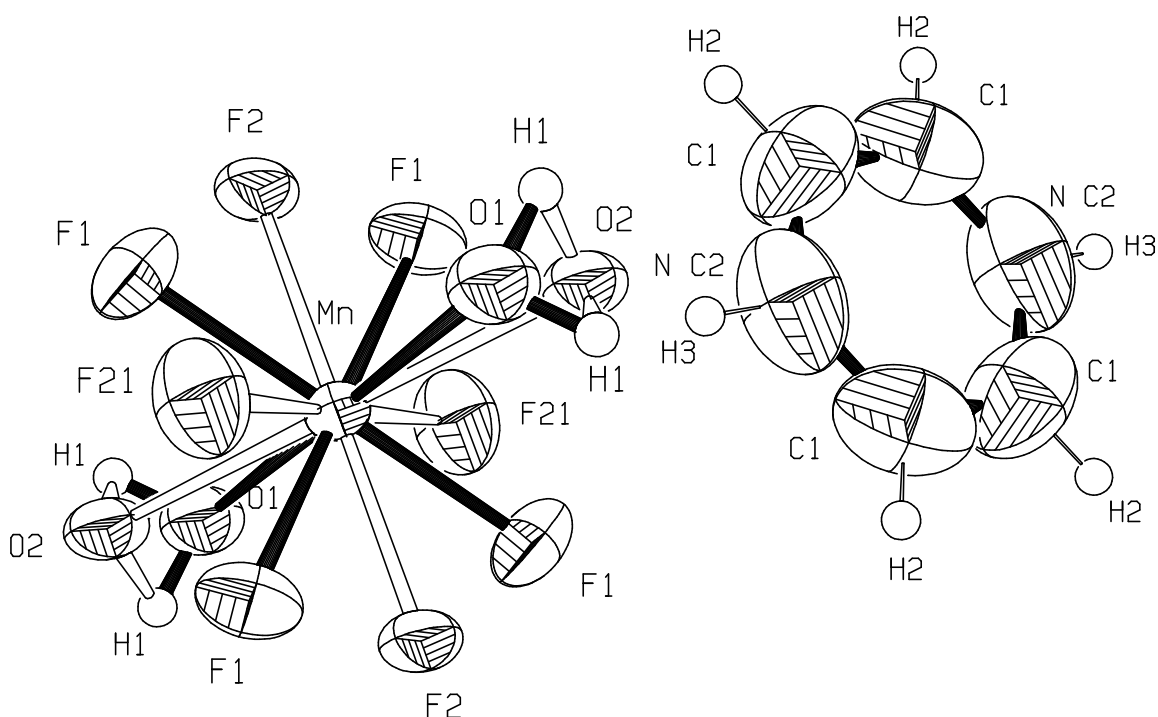
Da die Auslöschungsbedingung für die c-Gleitspiegelebene nicht erfüllt war, standen für die Strukturlösung die Raumgruppen C2, C2/m und Cm zur Wahl. Der mit 0.511 berechnete Mittelwert von E^2-1 im XPREP [85] deutete auf die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe Cm oder C2 hin.

Strukturlösungen in C2, Cm und C2/m ergaben zwar das grundsätzlich gleiche Modell, aber die besten Zuverlässigkeitswerte wurden in C2/m erzielt. Darin konnten mit Direkten Methoden die Mn-Position sowie die Koordinaten einiger Liganden gefunden werden. Durch anschließende Differenzfourier-Synthesen ergaben sich die übrigen Atompositionen einschließlich der Lagen fehlgeordneter Liganden am Mangan (F2, F21 und O2). Die Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren von C2 und N wurden gleichgesetzt, da diese aufgrund der zweizähligen Achse in 0 y $\frac{1}{2}$ miteinander fehlgeordnet sind (Abb. 1). Für das

H-Atom am Wasserligand (H1) wurde ein O–H-Abstand von 85(3) pm festgelegt. Die H-Atome des Pyridiniumions wurden mit einem C(N)-H-Abstand von 0.93 Å „reitend“ mitgeführt mit einem Auslenkungsfaktor, der dem 1.2-fachen Wert des isotropen Auslenkungsfaktors des zugehörigen C(N)-Atoms entsprach. Nach Einführung einer Extinktionskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur ($\mu \cdot r = 0.2$) konnten folgende R-Werte erhalten werden: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0183$, $wR_2 = 0.0521$.

Der mit $\epsilon = 0.182(9)$ relativ hohe Extinktionskoeffizient zeigt die sehr gute Kristallqualität an. Einzelheiten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang in Tab. 59, die Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren in Tab. 66.

Abb. 1: Anion und Kation in $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$



Beschreibung der Kristallstruktur

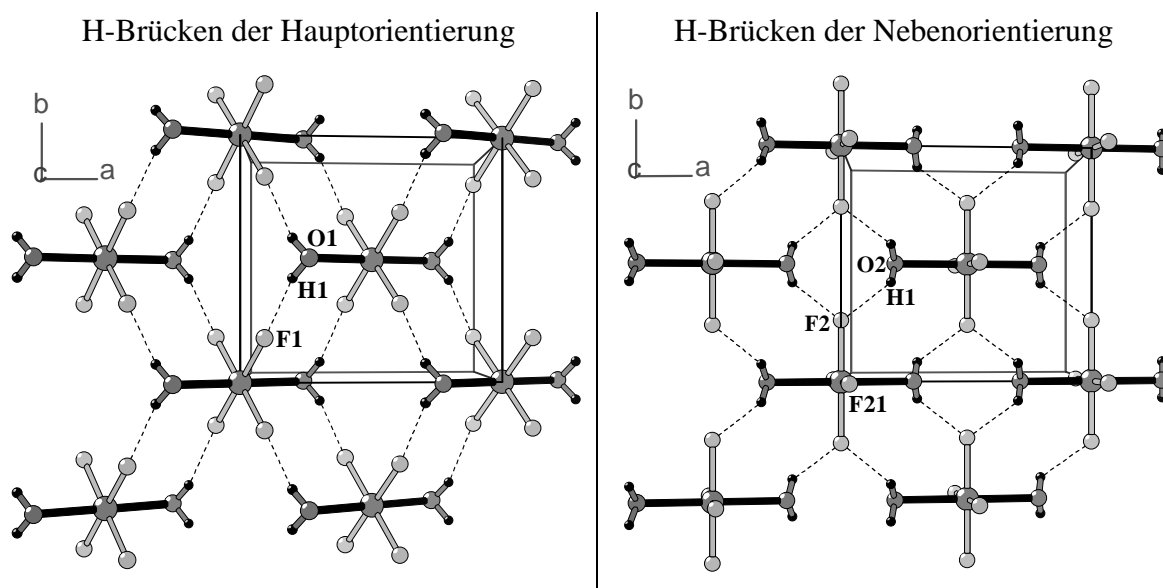
Die isolierten $\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder der Titelverbindung stellen eine Baueinheit dar, welche in zahlreichen Fluoromanganaten(III) angetroffen wird, wovon folgende Übersicht eine Auswahl darstellt:

$\text{TMBDAH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	[13]	$\text{Cs}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	[14] [15]
2-PicolinH $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	[13]	$\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[68]
$\text{DABH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	[46]	$\text{Mn}_3\text{F}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	[16]
$\text{TMEDAH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	[17]	$\text{PipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	/S4/
$\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	[16]	$(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$	/S8/

In $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sind die Liganden um das Mn-Atom fehlgeordnet, so daß zwei verschiedene Orientierungen der $\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder resultieren, die zueinander gekippt sind. Das Zentralatom Mn befindet sich in 000 (Lagesymmetrie 2/m) und gehört beiden Orientierungen an. Die Hauptorientierung (80 %) der $\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder wird von vier F1-Atomen auf allgemeiner Lage und zwei O1-Atomen auf der Spiegelebene gebildet. Den 20 %igen Nebenanteil belegen zwei F2-Atome auf der 2-zähligen Achse, zwei F21-Atome auf der Spiegelebene und zwei O2-Atome auf der 2-zähligen Achse. Das H1-Atom des Wasserliganden gehört wie das Mn-Atom zu beiden Orientierungen.

Die Jahn-Teller-Verzerrung wirkt sich wie in allen Verbindungen mit $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen in der $\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$ -Achse aus, da die $\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$ -Bindungen schon ohne Jahn-Teller-Effekt schwächer als $\text{Mn}-\text{F}$ -Bindungen sind. Der $\text{Mn}-\text{O1}$ -Abstand liegt mit 223.9 pm nahe beim Mittelwert (222.7 pm) entsprechender $\text{Mn}-\text{O}$ -Bindungen. Dieser Mittelwert wurde aus 18 verschiedenen Verbindungen mit isolierten $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen berechnet. Die $\text{Mn}-\text{F1}$ -Bindung (183.6 pm) stimmt mit dem berechneten Mittelwert von 183.7 pm praktisch überein.

Abb. 2: Darstellung einer Anionenschicht in $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$



Die $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen bilden in der (001)-Ebene, über Wasserstoff-Brücken verknüpft, eine Anionenschicht (Abb. 2, Tab. 2). Für die Hauptorientierung werden diese mit starken H-Brücken (260.9 pm Donor-Akzeptorabstand) über das F1-Atom gebildet. Dabei bilden sich x-förmig um das Mn-Atom angeordnete 6-Ringe (H-Atome nicht gerechnet) und jeder Ligand eines Oktaeders ist im H-Brückensystem involviert. In der Nebenorientierung werden die H-Brücken nur über F2 gebildet so daß hier nicht alle Liganden eines Oktaeders am H-Brückensystem beteiligt sind. Die dabei resultierenden 4-Ringe und 6-Ringe bilden das gleiche H-Brückensystem wie in $\text{TMBDAH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ [13].

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für pyH[MnF₄(H₂O)₂]

Oktaedergeometrie um Mn				Abstände und Winkel im Pyridinium-Kation	
Hauptorientierung mit 79.8 % besetzt		Nebenorientierung mit 20.2 % besetzt		(N ist mit C2 fehlgeordnet)	
Mn-O1 2x	223.9(2)	Mn-O2 2x	222.1(5)	C1-C1 ^d	135.5(5)
Mn-F1 4x	183.6(1)	Mn-F2 2x	185.4(5)	C2-C1	132.9(3)
		Mn-F21 2x	181.7(5)	C2-C1 ^c	132.9(3)
O1-H1 2x	79.5(15)	O2-H1 2x	92.1(14)	C2-H3	93.0
				C1-H2	93.0
O1-Mn-O1 ^a	180.0	O2-Mn-O2 ^a	180.0	C1-C2-C1 ^c	120.8(3)
F1 ^b -Mn-F1 ^c	180.0	F2 ^a -Mn-F2	180.0	C2-C1-C1 ^d	119.58(15)
F1-Mn-F1 ^a	180.0	F21-Mn-F21 ^a	180.0	C2-C1-H2	120.2
F1-Mn-O1 2x	90.38(4)	F21-Mn-O2 2x	91.4(3)	C1 ^d -C1-H2	120.2
F1-Mn-O1 2x	90.37(4)	F2-Mn-O2 4x	90.0	C1-C2-H3	119.6
F1-Mn-F1 2x	90.22(7)	F21-Mn-F2 4x	90.0	C1 ^c -C2-H3	119.6
F1-Mn-F1 2x	89.78(7)	F21-Mn-O2 2x	88.6(3)		
F1-Mn-O1 4x	89.63(4)				
H1-O1-H1	90.3	H1-O2-H1	75.5		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

a = -x,-y,-z b = -x,y,-z c = x,-y,z d = -x+1,y,-z+1

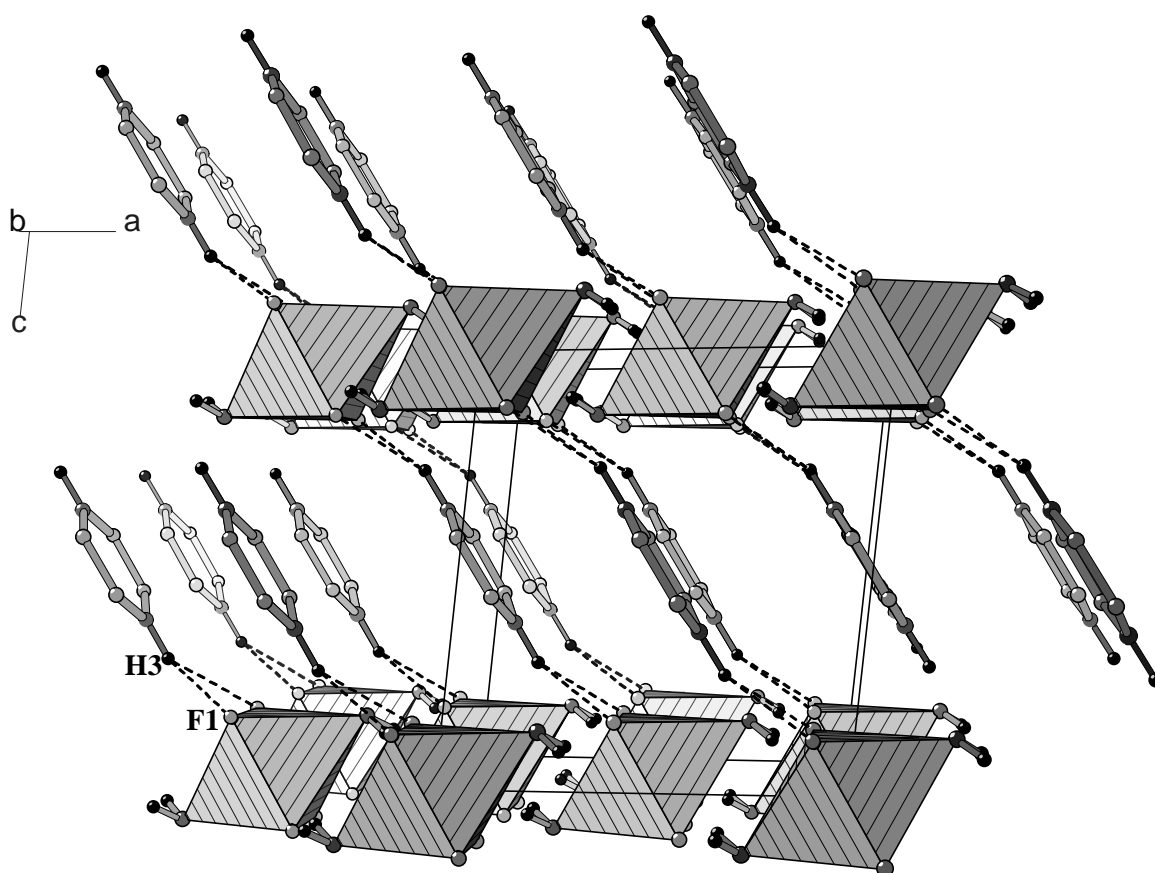
Tab. 2: H-Brücken in pyH[MnF₄(H₂O)₂]

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
* O1	H1	F1	260.9	79	193	143.7
* N	H3	F1	310.2	93	234	139.0
** O2	H1	F2	237.0	92	201	101.6
** N	H3	F21	287.3	93	217	131.9
** N	H3	O2	316.0	93	232	149.8
O1	H1	F2	279.2	79	201	169.0

* = Hauptorientierung ** = Nebenorientierung

Die Zentrosymmetrie des Pyridiniumkations führt zwangsläufig zu einer Fehlordnung des Kohlenstoffatoms C2 mit dem Stickstoffatom N. Das bedeutet, daß lokal eine N-H... F-Brücke entweder zur oberen oder unteren Schicht (Abb. 3) ausgebildet wird. Entsprechend kann man vermuten, daß die Pyridiniumionen dann nach oben bzw. unten verschoben sind. Der beobachtete H3... F1-Abstand von 234 pm stellt dann einen Mittelwert von längerem C-H... F und kürzerem N-H... F-Abstand dar. Dies wäre auch im Einklang mit den gefundenen hohen Auslenkungsfaktoren für das Pyridinium-Ion.

Abb. 3: Verknüpfung der Schichten in $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (nur Hauptorientierung)



B.1.1.2 $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S2/

Strukturbestimmung

Das Fluoridphosphat $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in weinroten bis lila Säulen, die beim Zermörsern ein rosa-farbenes Pulver ergeben. Im Gegensatz zum reinen Fluorid $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sind Kristalle der Titelverbindung einige Wochen an der Luft stabil.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein geeigneter Kristall bei RT auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf Nonius mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen.

Die gefundene triklin Elementarzelle wurde nach der Messung durch Zentrierung von 25 Reflexen mit hohem 2θ zu folgenden Werten verfeinert:

$a = 737.4(1) \text{ pm}$, $b = 862.8(1) \text{ pm}$, $c = 1032.9(1) \text{ pm}$,

$\alpha = 83.658(8)^\circ$, $\beta = 77.833(9)^\circ$, $\gamma = 68.544(8)^\circ$

Für die Datensammlung wurde ein 2θ -Bereich von 3.02 bis 27.50° im ω -Scanmodus mit einer Scanbreite von 0.9° vermessen. Anhand von drei starken Reflexen wurde die

Intensität und Orientierung nach jeweils 200 Reflexen überprüft. Der dabei beobachtete Intensitätsabfall von 6.27 % wurde bei der Datenreduktion berücksichtigt.

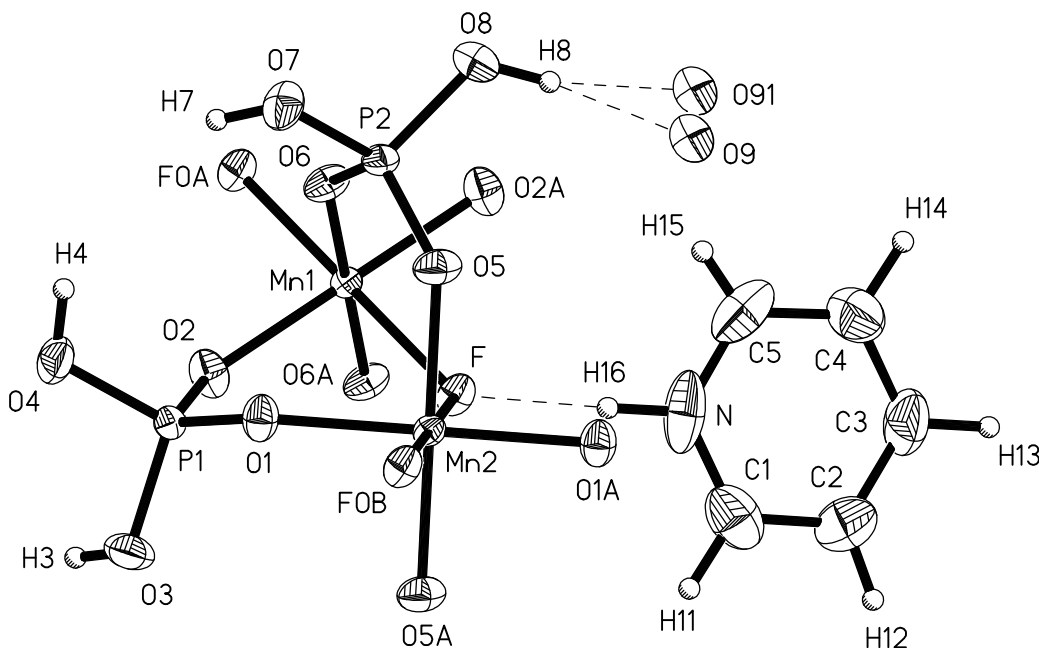
Der Mittelwert der E-Wertstatistik von 0.935 sprach für die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$. Durch Patterson-Methoden konnten die Mn-, P-, F- sowie einige O-Lagen gefunden werden. Anschließende Verfeinerungen an F_o^2 mit Differenzfouriersynthesen ergaben die Positionen der restlichen Atome. Die H-Atome der Hydrogenphosphat- und Dihydrogenphosphationen H3, H4, H7 und H8 wurden mit Restriktion der O–H-Bindungslänge auf 85(3) pm verfeinert (Abb. 4). Dabei wurde die Besetzung von H3 und H7 auf 50 % der allgemeinen Lage gesetzt, was einer Fehlordnung der HPO_4 -Liganden mit den H_2PO_4 -Liganden gleich kommt.

Der Sauerstoff des Kristallwassers O9 und das dazu fehlgeordnete O91 wurden mit einem gemeinsamen Auslenkungsfaktor verfeinert. Die H-Atome des Kristallwasser zeigten sich zwar in der Differenzfouriersynthese als stärkste Restelextronendichten (vier Maxima von 0.61 bis 0.34 $e^-/\text{\AA}^3$), ließen sich aber, aufgrund ihrer Fehlordnung nicht sinnvoll verfeinern, so daß auf ihre Lokalisierung verzichtet wurde.

Nach einer Extinktionskorrektur ($\epsilon = 0.042(3)$) und einer empirischen Absorptionskorrektur mit ψ -Scans konnten die Zuverlässigkeitsfaktoren mit $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0246$ und $wR_2 = 0.0699$ erreicht werden.

Weitere Daten zur Strukturbestimmung sowie die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren kann man aus Tab. 59 und Tab. 67 im Anhang entnehmen.

Abb. 4: Strukturausschnitt von $pyHMn(H_2PO_4)F(HPO_4) \cdot H_2O$



Beschreibung der Kristallstruktur

Die Titelverbindung zeigt die gleiche Topologie wie das verwandte Hemihydrat $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ /S3/. Ein Strukturvergleich beider Verbindungen erfolgt deshalb erst bei der Beschreibung der letztgenannten Verbindung.

/S2/ bildet eine Kettenstruktur vom Typ $\infty [\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_{2/2}(\text{HPO}_4)_{2/2}]$ bestehend aus trans-eckenverknüpften Oktaedern, die zusätzlich über jeweils zwei Phosphat-Tetraeder verbrückt sind (Abb. 5). Die Mn-Atome Mn1 und Mn2 liegen auf Symmetriezentren $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und werden über das Fluoratom F verbrückt, so daß parallel zur a-Achse eine zickzack-förmige Mn-F-Mn-Kette entsteht. Jeweils zwei Paare symmetrieäquivalenter O-Atome der verbrückenden H_xPO_4 -Tetraeder komplettieren die Koordinationssphäre der Mn-Zentren zu MnF_2O_4 -Oktaedern. Somit sind alle Liganden an der Verknüpfung der Oktaeder beteiligt.

Der gleiche Kettenaufbau wird in dem von Hawthorne entdeckten Mineral Tancoit $\{\text{LiNa}_2\text{H}(\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}))\}$ realisiert [18]. Die trans-Eckenverknüpfung der oktaedrisch koordinierten Al-Atome erfolgt hier über die OH-Ionen. $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})]$ [19], ein weiteres Aluminiumphosphat, bildet ebenfalls solche Ketten.

Von Cavellec et al. wurde mit $\text{enH}_2\text{FeF}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (ULM-14) ein Fluoridphosphat hydrothermal synthetisiert, bei dem die MF_2O_4 -Oktaeder analog zur Titelverbindung über Fluor verbrückt sind [20].

Im Unterschied zu dieser Fe(III)-Verbindung sind die MF_2O_4 -Oktaeder in /S2/ durch den Jahn-Teller-Effekt in der direkt verbrückenden F–Mn–F-Achse gestreckt, so daß eine ferrodistortive Ordnung in der gesamten Struktur entsteht. Die Bindungslängen- und -winkel sind für die zwei symmetrieunabhängigen Mn-Atome nahezu gleich (Tab. 4). Der Mn-F-Abstand von $\langle 209.8 \rangle$ pm gehört im Vergleich mit anderen durch den J.-T.-Effekt gestreckten Achsen eher zu den kürzeren, wodurch die Oktaederverzerrung ($\langle 9.4\% \rangle$) relativ gering ausfällt. Dies verwundert nicht, da alle drei Oktaederachsen verbrückend wirken und für eine Verzerrung in Frage kommen.

Nimmt man die erwähnte Fe-Verbindung zum Vergleich, so erhält man eine relative Oktaederstreckung von 7.6 % für /S2/ (Tab. 3). Hierbei wurde der geringe Verzerrungswert der Fe-Verbindung, welcher die Oktaederverzerrung durch ungleiche Liganden (ohne Jahn-Teller-Effekt verursacht) darstellt, von demjenigen in /S2/ abgezogen. In beiden Fluoridphosphaten betragen die Winkel der Oktaederachsen 180° . Interessanterweise ist auch in ULM-14 die M–F-Bindung länger als die M–O-Bindungen. Der kleine Brückenwinkel Mn1-F-Mn2 von $122.98(5)^\circ$ (131° in ULM-14) wird durch die zwei cis-ständig verbrückenden PO_4 -Tetraeder erzwungen ($\text{O1}–\text{O2} = 255.4(2)$ pm, $\text{O5}–\text{O6} = 255.0(2)$ pm). In der Titelverbindung ist eine genaue Zuordnung der HPO_4^{2-} - und H_2PO_4^- -Ionen zu den Phosphoratomen P1 bzw. P2 aufgrund der halbbesetzten Lage von H3 und H7 nicht möglich. Diese Fehlordnung spiegelt sich auch in den fast identischen

Tetraedergeometrien an P1 und P2 wieder. Die Verknüpfung der Polyederketten erfolgt über Wasserstoffbrücken (Tab. 5): zum einen direkt über die H_xPO_4 -Tetraeder in [010]-Richtung ($\text{O4}-\text{H}\cdots\text{O7}$ und $\text{O7}-\text{H7}\cdots\text{O7}$), zum anderen indirekt über das Kristallwasser ($\text{O8}-\text{H8}\cdots\text{O9}$ und $\text{O3}-\text{H3}\cdots\text{O9}$) in [001]-Richtung (Abb. 6).

Tab. 3: Vergleich der Oktaedergeometrien von /S2/ und $\text{enH}_2\text{FeF}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (ULM-14)

	/S2/		ULM-14	Differenz <S2> - ULM-14
Zentralatom / OZ	Mn1 / +3	Mn2 / +3	Fe / +3	
Oktaederstreckung [%]	9.0	9.8	0.8	7.6
M–X lang [pm]	209.6(1) F	210.0(1) F	198.5(1) F	11.3
M–X mittel [pm] (verbrückend)	194.5(1) O2	192.8(1) O1	198.1(1) O2	-4.45
M–X kurz [pm] (terminal)	190.1(1) O6	189.8(1) O5	197.8(1) O3	-7.85

Aufgrund der direkten Verbrückung stehen sich die H_xPO_4 -Tetraeder zweier benachbarter Ketten gegenüber und nicht auf Lücke (Abb. 7). Dabei ist die H-Brücke von O7 zum symmetrieäquivalenten Sauerstoffatom mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 248.8(2) pm die stärkste in der gesamten Struktur. Solch starke $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken zwischen benachbarten Ketten werden auch in den Fluoridphosphaten $\text{A}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S18/-/S20/ angetroffen (<243.3> pm). Obwohl in diesen Verbindungen ein anderer Kettentyp vorliegt, sind auch hier die H-Atome der $\text{H}_x\text{PO}_4^{(x-3)-}$ -Ionen ($x = 1, 2$) fehlgeordnet.

In der Titelverbindung ist der Abstand benachbarter Ketten in [010]-Richtung mit 862.8(1) pm (Richtung der starken H-Brücke) kürzer als der Kettenabstand in [001]-Richtung (1032.9(1) pm), da hier das Kristallwasser eingelagert ist. Trotzdem sind beide Werte sehr groß, so daß man die Mn-Zentren benachbarter Ketten als magnetisch isoliert betrachten kann, was sich in dem Ergebnis der magnetischen Messungen widerspiegelt (s. u.).

Die Pyridiniumkationen stapeln sich in Kanälen entlang der c-Achse, also senkrecht zur Richtung der Anionenketten. Die dabei ausgebildete $\text{N}\cdots\text{F}$ -Brücke liegt im Rahmen der restlichen Wasserstoffbrücken, sieht man von der stärksten $\text{O}\cdots\text{O}$ -Brücke ab.

Abb. 5: Darstellung einer Kette in $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

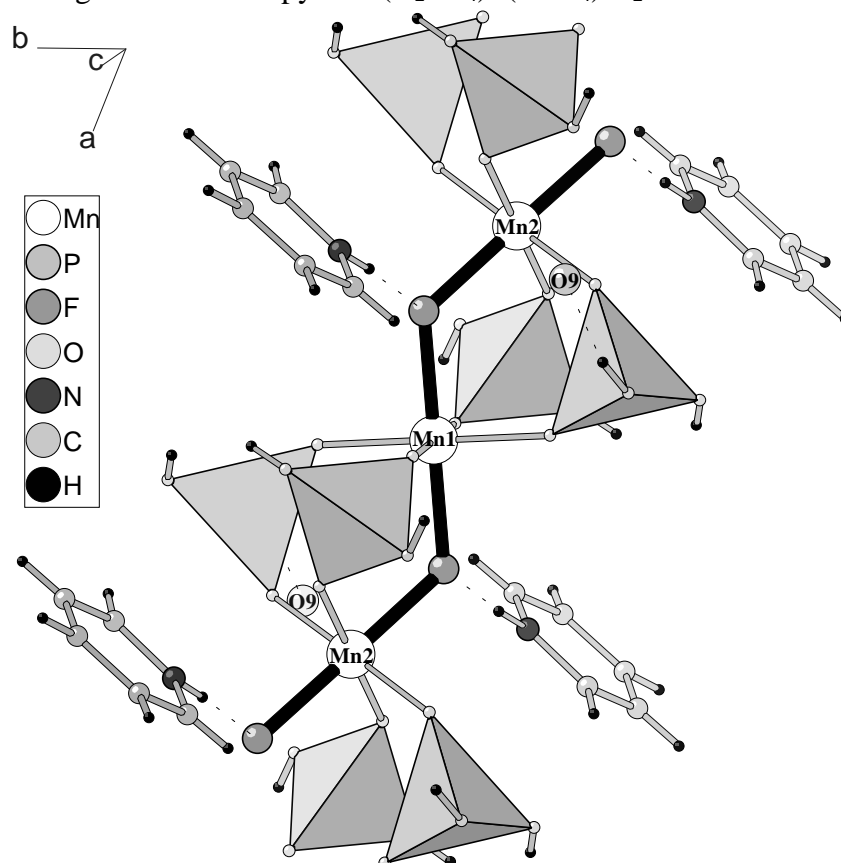


Abb. 6: Kettenpackung in $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$

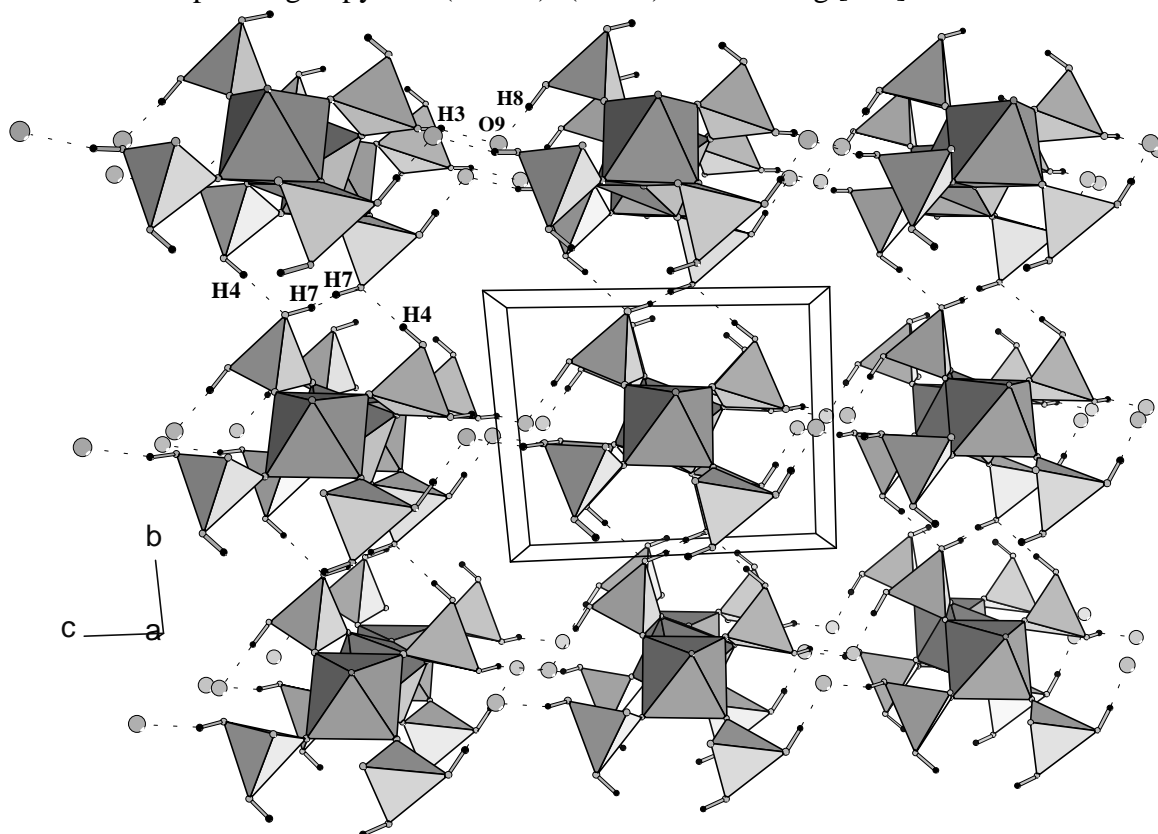
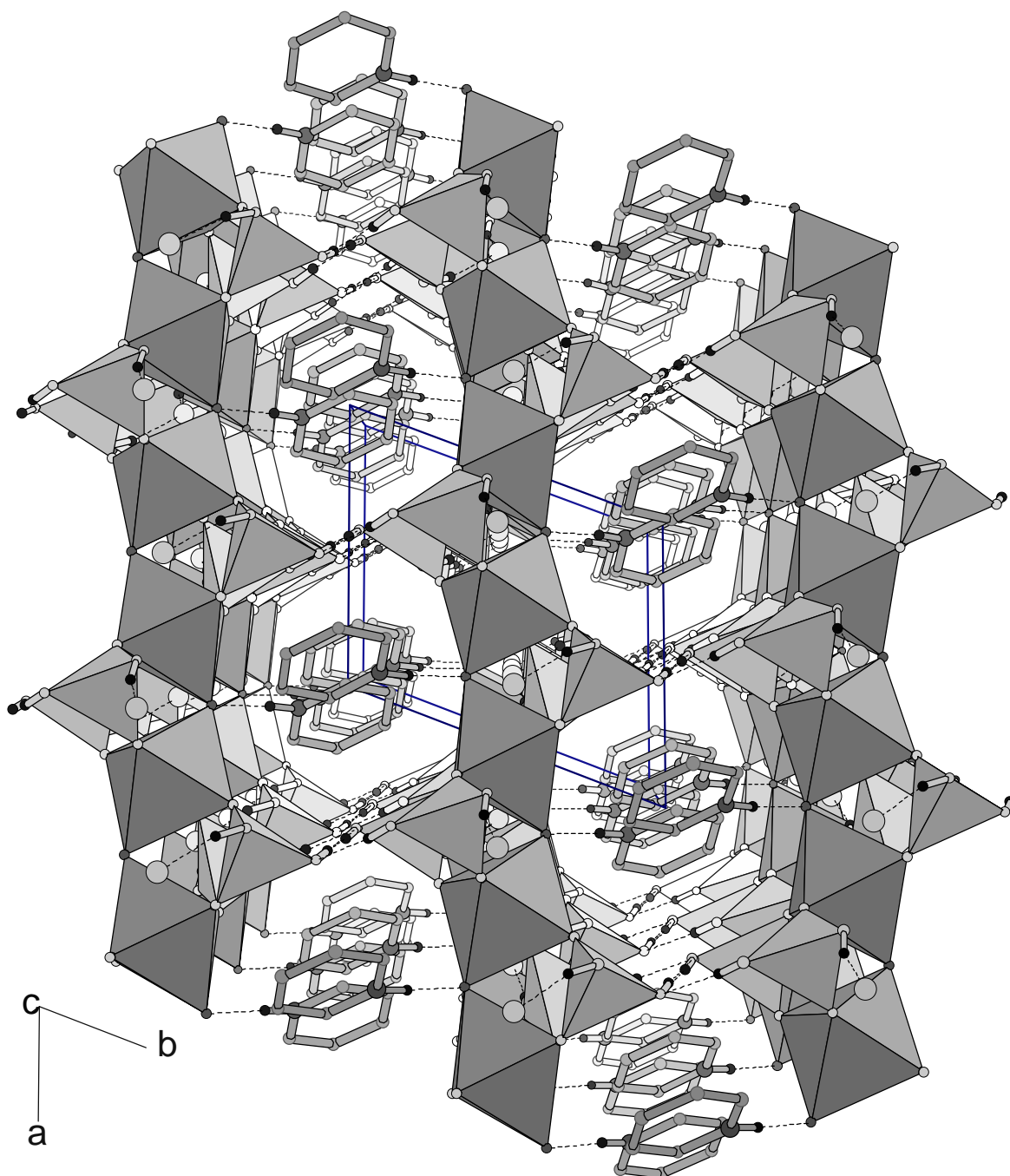


Abb. 7: Darstellung der Kanäle in $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang $[001]$



Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für pyHMn(H₂PO₄)F(HPO₄)·H₂O

Mn1-Umgebung		Mn2-Umgebung		Pyridiniumion	
Mn1-F 2x	209.6(1)	Mn2-F 2x	210.0(1)	N-C1	133.6(4)
Mn1-O2 2x	194.5(1)	Mn2-O1 2x	192.8(1)	N-C5	133.6(4)
Mn1-O6 2x	190.1(1)	Mn2-O5 2x	189.8(1)	N-H16	90(4)
F ^a -Mn1-F	180.0	F-Mn2-F ^b	180.0	C1-C2	135.1(4)
O2-Mn1-O2 ^a	180.0	O5 ^b -Mn2-O5	180.0	C1-H11	99(4)
O6-Mn1-O6 ^a	180.0	O1-Mn2-O1 ^b	180.0	C2-C3	137.0(4)
O6-Mn1-F 2x	90.63(5)	O1-Mn2-F 2x	92.28(5)	C2-H12	93(4)
O2-Mn1-F 2x	90.38(5)	O5-Mn2-O1 2x	90.39(6)	C3-C4	136.3(4)
O6-Mn1-O2	90.20(6)	O5 ^b -Mn2-F 2x	90.28(5)	C3-H13	99(4)
O6-Mn1-O2 2x	89.80(6)	O5-Mn2-F	89.72(5)	C4-C5	136.7(4)
O2-Mn1-F 2x	89.62(5)	O5-Mn2-O1	89.61(6)	C4-H14	100(3)
O6-Mn1-F ^a 2x	89.37(5)	O1 ^b -Mn2-F 2x	87.73(5)	C5-H15	85(4)
P1-Umgebung		P2-Umgebung		C1-N-C5	122.0(2)
P1-O4	155.7(1)	P2-O8	155.8(2)	C1-N-H16	119(3)
P1-O3	155.0(1)	P2-O7	154.0(1)	C5-N-H16	118(3)
P1-O2	151.2(1)	P2-O6	152.0(1)	N-C1-C2	119.8(3)
P1-O1	150.9(1)	P2-O5	151.9(1)	N-C1-H11	119(2)
O4-H4	83(2)	O8-H8	86(3)	C2-C1-H11	121(2)
O3-H3	80(3)	O7-H7	81(3)	C1-C2-C3	119.1(3)
O1-P1-O2	115.38(8)	O5-P2-O6	114.08(7)	C1-C2-H12	115(3)
O2-P1-O4	110.63(9)	O5-P2-O7	112.59(9)	C3-C2-H12	126(3)
O1-P1-O3	109.75(8)	O6-P2-O8	111.06(9)	C4-C3-C2	120.8(3)
O1-P1-O4	108.87(8)	O6-P2-O7	107.44(8)	C4-C3-H13	120(2)
O2-P1-O3	108.29(8)	O5-P2-O8	107.16(9)	C2-C3-H13	119(2)
O3-P1-O4	103.22(9)	O7-P2-O8	104.09(9)	C3-C4-C5	118.4(3)
P1-O4-H4	115(2)	P2-O8-H8	119(3)	C3-C4-H14	119.5(19)
P1-O3-H3	113(4)	P2-O7-H7	114(5)	C5-C4-H14	122.1(19)
Brückenwinkel				N-C5-C4	119.9(3)
Mn1-F-Mn2	122.98(5)	P2-O5-Mn2	132.96(8)	N-C5-H15	113(3)
P1-O1-Mn2	137.89(8)	P2-O6-Mn1	140.58(8)	C4-C5-H15	127(3)
P1-O2-Mn1	132.39(8)			fehlgeordnetes H ₂ O	
				O9-O91	87.2(8)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a = -x+1, -y+1, -z+1 b = -x, -y+1, -z+1

 Tab. 5: H-Brücken in pyHMn(H₂PO₄)F(HPO₄)·H₂O

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
O4	H4	O7	266.8(2)	83(3)	184(3)	176(4)
O7	H7	O7	248.8(2)	81(5)	168(5)	174(6)
O8	H8	O9	260.0(3)	86(4)	176(4)	166(4)
O3	H3	O9	259.5(3)	80(3)	182.5(4)	161(1)
N	H16	F	266.9(3)	90(4)	177(4)	177(5)

B.1.1.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA) von /S2/

Von /S20/ wurde eine thermogravimetrische Untersuchung mit einer Thermowaage TG 50 der Firma Mettler in Verbindung mit einem TA-Prozessor Mettler TA 3000 im offenen Korundtiegel durchgeführt. Die Messung erfolgte unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25-400 °C bei einer Heizrate von 2 K/min (Abb. 8).

Hierbei sollte festgestellt werden, ob es möglich ist $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ in sein Hemihydrat /S3/ zu überführen.

In einer ersten Stufe im Temperaturbereich von 25 bis 141 °C (Beginn ca 40 °C) tritt ein Massenverlust von 4.87% auf, der einer Molmasse von $17.80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht. Dieser Wert stimmt mit der Molmasse von Wasser ($18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) relativ gut überein. Dies zeigt, daß sich $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ nicht in sein Hemihydrat überführen läßt, sondern das Kristallwasser in einem Schritt kontinuierlich abgibt, zumindest bei einer Aufheizrate von 2K / min.

Im Temperaturbereich von 141 bis 243 °C wird ein Massenverlust von 22.83% ($83.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) beobachtet, der dem teilweisen Verlust des Kations ($M = 80.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) sowie einiger O-Atome entsprechen könnte. Die dunkellila Färbung einer unter gleichen Bedingungen nur bis 250 °C geheizten Probe spricht dafür, daß hier noch Mn(III)-vorliegt. Die CHN-Analyse dieser Probe (Tab. 6) und IR-Daten zeigen eindeutig noch vorhandenes Pyridin. Die letzte Stufe von 243 bis 332 °C besitzt einen Masseverlust von 5.14 % ($18.78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und könnte zum einen dem Verlust eines O-Atoms ($16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) entsprechen, so daß zwei PO_4^{3-} -Ionen zu einem Diphosphat $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ kondensiert sein können. Aufgrund der hohen Molmasse wäre auch der Weggang des F-Atoms rechnerisch möglich.

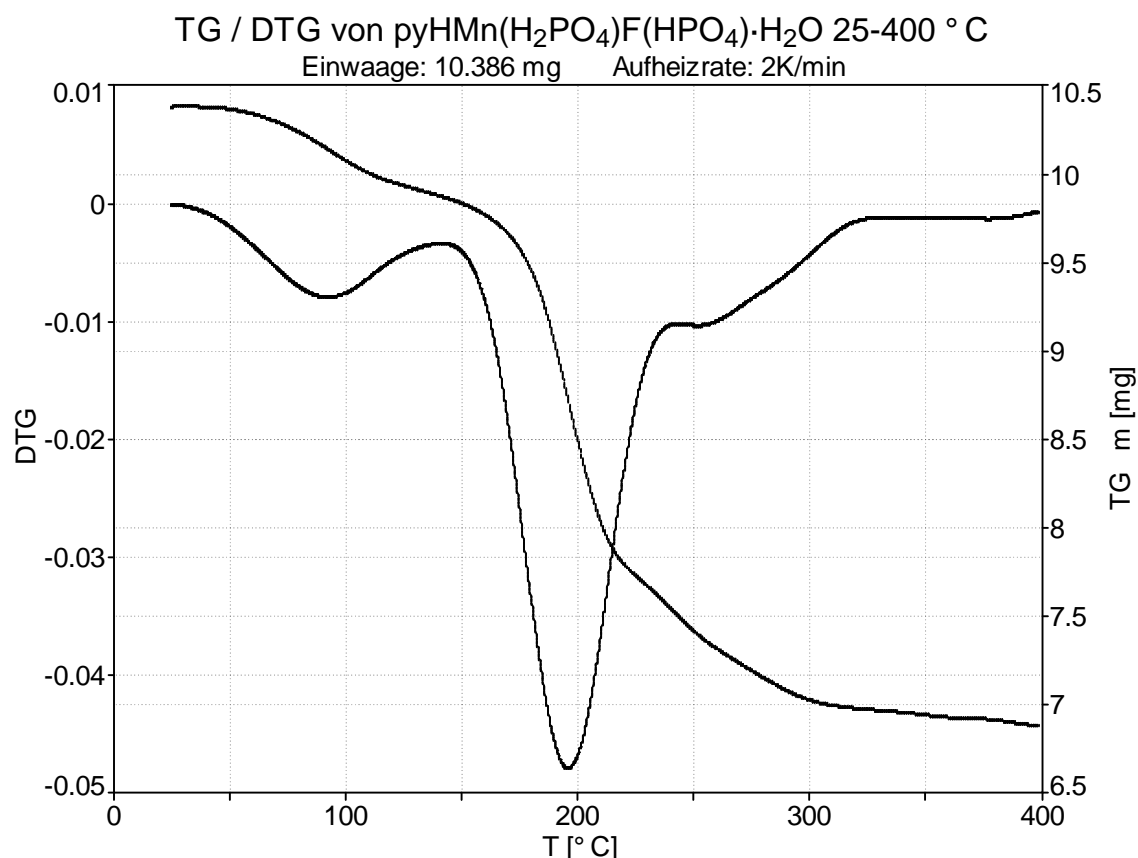
Auch bei 400 °C muß noch teilweise Pyridin vorhanden sein, was aufgrund des C/N-Verhältnisses hervorgeht. Die hellgraue Farbe des Abbauprodukts läßt auf eine Reduktion zum zweiwertigen Mangan schließen. Pulverdiffraktogramme der Proben nach 250 und 400 °C zeigten keine Reflexintensitäten, so daß die Produkte röntgenamorph sind. Im Infrarotspektrum der Probe von 250 °C wurde eine sehr starke Verbreiterung der Mn-F- und P-O-Banden beobachtet, was auch auf ein Gemisch aus mehreren Komponenten hindeutet.

Tab. 6: Elementaranalysen des Abbauprodukts von /S2/

	Farbe	N [%]	C [%]	H [%]	C/N-Verhältnis
/S2/*	weinrot	5.67	24.31	4.08	4.288
/S2/ nach 250 °C	dunkellila	2.03	8.90	2.37	4.384
/S2/ nach 400 °C	hellgrau	1.87	7.67	1.51	4.102

* theoretische C, H, N-Werte von /S2/ für Vergleich des C/N-Verhältnisses

Abb. 8: Thermogramm von /S2/



T [°C]	Verlust		mögliche Zuordnung
	[%]	[g·mol ⁻¹]	
141	4.87	17.80	H ₂ O
243	22.83	83.33	teilweise pyH + ?
332	5.14	18.78	O oder F ?
Gesamtverlust bis 332 °C	32.85	119.90	

B.1.1.4 Magnetische Untersuchungen an /S2/

(J. Pebler)

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften am Fluoridphosphat /S2/ erfolgte an einer Pulverprobe mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers. Gemessen wurde ein Temperaturbereich von $1.8 < T < 320\text{K}$ in einem Magnetfeldbereich von $H < 50\text{kG}$. Der eindimensionale strukturelle Charakter von /S2/ (Kettenstruktur) sollte sich auch in einem 1D-magnetischen Verhalten widerspiegeln. Im folgenden sollen die theoretischen Grundlagen des zur Auswertung verwendeten Modells erläutert werden.

Theorie des verwendeten Modells zur Meßwertanpassung:

Der theoretischen Auswertung liegt der Hamiltonoperator für orthorhombische Symmetrie zugrunde

$$\hat{H} = \sum_i -2JS_i S_{i+1} + D \left(S_{i,z}^2 - \frac{1}{3} S_i (S_i + 1) \right) + E (S_{i,x}^2 - S_{i,y}^2) - g\mu_B H S_i \quad \text{Gl.(1)}$$

wobei D bzw. E die axiale bzw. orthorhombische Anisotropiekonstante, J die Austauschkonstante in Kettenrichtung bedeuten. J ist für eine antiferromagnetische bzw. ferromagnetische Ordnung negativ bzw. positiv. Der erste Term stellt die isotrope Austauschwechselwirkung (Heisenberg-Term), der zweite und dritte Term die durch D und E definierte Anisotropieenergie dar. Der vierte Ausdruck bedeutet die Zeeman-Energie.

Systematische Untersuchungen an Mn^{3+} -Kettenverbindungen des Typs A_2MnF_5 [21, 53], die mittels Mößbauer-Spektroskopie und magnetischen Einkristallmessungen durchgeführt wurden, ergeben $D \approx -2.8$ K. Die magnetischen Momente liegen näherungsweise in Kettenrichtung. Da die (Mn-F)-Bindungsabstände - innerhalb der äquatorialen Ebene senkrecht zur Kettenrichtung - sich kaum unterscheiden, kann die Anisotropiekonstante E als vernachlässigbar klein angenommen werden. Für Mn^{3+} -Kettenverbindungen gilt: $|D| \gg |E|$ und $|J| > |D|$.

Einkristall-Suszeptibilität

Die Ableitung der Korrelationslänge ξ auf der Grundlage des Solitonenmodells ergab für die Suszeptibilität parallel zur Kettenrichtung

$$\chi_{//}(T) = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \cdot \frac{1 - \exp\left\{-\frac{\xi}{T}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{\xi}{T}\right\}} \quad \text{Gl.(2)}$$

$$\text{mit } \xi^{-1} = 2 \cdot \sqrt{\frac{8}{D}} \cdot \sqrt{\frac{D}{J}} \cdot \sqrt{\frac{E_S}{kT}} \cdot \exp\left(\frac{-E_S}{kT}\right) \quad \text{und } E_S = 4S^2 \sqrt{|D \cdot J|}$$

und senkrecht zur Kettenrichtung - im Falle $D \gg E$ -

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1) (1 - \sin^2 \varphi)}{3kT} \frac{1 - \exp(-\hat{\chi}_H^{-1})}{1 + \exp(-\hat{\chi}_H^{-1})} + \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k(T - T_N)} \sin^2 \varphi \quad \text{Gl.(3)}$$

$$\text{mit } \hat{\chi}_H^{-1} = -\ln \left[\coth \left\{ \frac{2|J|S(S+1)}{kT} - \frac{kT}{2|J|S(S+1)} \right\} \right]$$

wobei φ den Kantungswinkel zwischen Kettenrichtung und magnetischem Moment darstellt [22]. ξ_H^{-1} bedeutet die reziproke Korrelationslänge im Heisenberg-Modell.

Pulversuszeptibilität

Geht man davon aus, daß die axiale Anisotropie D einen unveränderlichen Betrag für das Mn^{3+} -Ion in einer oktaedrischen Umgebung darstellt, so gilt für die gemittelte Suszeptibilität einer Pulverprobe

$$\chi_{\text{Powder}} = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) \cong \frac{1}{3}(\chi_p + 2 \cdot \chi_s)$$

und damit

$$\chi_{\text{Powder}} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k} \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{T} \cdot \frac{1 - \exp(-\xi^{-1})}{1 + \exp(-\xi^{-1})} + \right. \\ \left. + \left(\frac{2}{T} (1 - \sin^2 \varphi) \frac{1 - \exp(-\xi_H^{-1})}{1 + \exp(-\xi_H^{-1})} + 2 \frac{\sin^2 \varphi}{T - T_N} \right) \right\} \quad \text{Gl.(4)}$$

Ergebnis der Messung:

Der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 9) sowie der negative Wert der berechneten Austauschkonstante zeigen eine 1D-antiferromagnetische Kopplung der Momente in Kettenrichtung, die jedoch aufgrund der hohen Spinkantung (s. u.) eine starke ferromagnetische Komponente enthält. Da für magnetische Untersuchungen an /S2/ kein geeigneter Einkristall präpariert werden konnte, wurde versucht, den oben beschriebenen Formalismus (Gl. (1) - Gl.(4)) auf eine Pulverprobe anzuwenden. Gl.(4) besitzt vier Parameter D, J, T_N und φ , die in einer Anpassung nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können. Daher wurden zunächst neben der Spinkantenzahl $S=2$, dem g-Wert $g=2.0$ auch die Anisotropiekonstante mit $D/k=-2.8$ K als konstante Größen vorgegeben. Da zudem Magnetisierungsmessungen im schwachen Magnetfeld ($H \approx 50$ G) einen deutlichen Hinweis auf eine Néel-Temperatur von etwa $T_N \approx 0$ K ergaben, wurde der analytische Ausdruck der Suszeptibilität (Gl.(4)) in einem ersten Schritt durch Variation der Temperatur T, der Austauschkonstante J und des Spinkantungswinkels φ an die Meßwerte (\diamond in Abb. 9) angepasst. Schließlich wurden alle Parameter variiert.

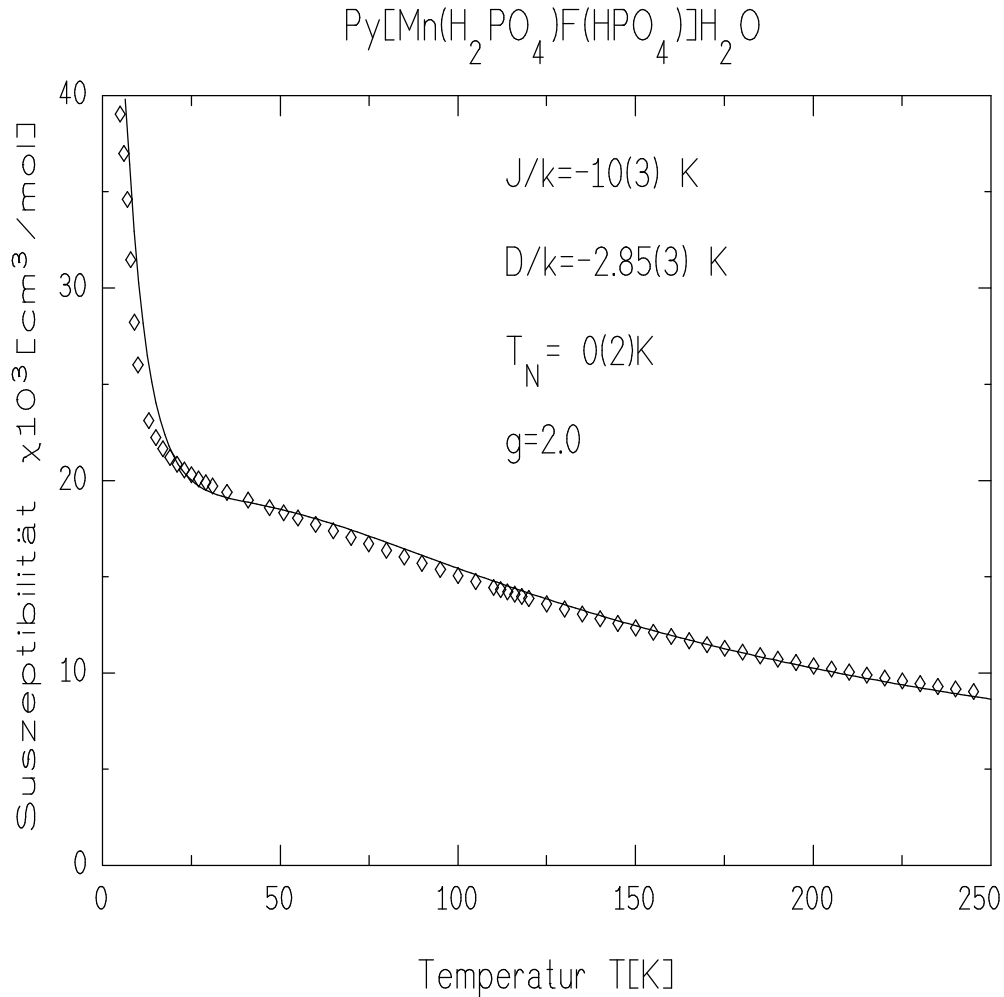
Die beste Simulation der Messkurve (— in Abb. 9) konnte mit folgenden Parametern erfolgen: $D/k = -2.85(3)$ K, $J/k = -10(3)$ K, $\varphi = 30(5)^\circ$ und $T_N \approx 0(2)$ K.

Eine Austauschkonstante J zwischen den Ketten wurde nicht beobachtet.

Der Hauptteil der berechneten antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung innerhalb der Kette ist sicherlich auf eine Superaustauschwechselwirkung in der direkten Mn–F–Mn-Verbrückung zurückzuführen. Nach den Regeln von Kanamori [23] und Goodenough [24] kommt hierfür eine σ -Kopplung über $d_z^2(\text{Mn})$ – $p_x(\text{F})$ – $d_z^2(\text{Mn})$ -Orbitale in Frage, die bei einem 180° -Brückenwinkel eine maximale Kopplung der Momente besitzt. Da dieser

Winkel in /S2/ aber nur 123.0° beträgt, ist nach Arbeiten von Pebler u. a. [53, 25] eine Reduzierung der Austauschwechselwirkung mit abnehmenden Brückenwinkeln zu erwarten, und zwar wie $J_{AF} \sim \cos^2\beta$.

Abb. 9: magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur



Zum Vergleich der Austauschwechselwirkung von $J/k = -10(3)$ K eignet sich die ebenfalls antiferromagnetisch ordnende Kettenverbindung Li_2MnF_5 , in der ein ähnlich kleiner F–Mn–F-Brückenwinkel (121.5°) vorliegt. Hier beträgt $J/k = -5.9$ K. [21]. Die Differenz von -4.1 K läßt sich durch zusätzliche Austauschpfade über die PO_4 -Gruppen erklären. Hierfür kann der Wert $J/k = -1.6(2)$ K aus der Einkristallmessung an $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1 /S10/ herangezogen werden. Da in /S10/ nur eine einfache Verbrückung der Mn-Zentren über PO_4 -Gruppen erfolgt, in /S2/ jedoch eine doppelte und zusätzlich eine F-Verbrückung, kann man für eine Abschätzung den Wert von /S10/ mit 2 multiplizieren und zum Li_2MnF_5 -Wert addieren. Als Ergebnis erhält man -9.1 K, was dem in /S2/ gefundenen Wert von -10 K recht nahe kommt. Daß bei tiefen Temperaturen kein Übergang zu einer 2D- oder 3D-Ordnung erfolgt ($T_N \cong 0(2)$ K, $J' = 0$), läßt sich mit den großen Kettenabständen von $862.8(1)\text{pm}$ (b-Richtung) und $1032.9(1)\text{pm}$ (c-Richtung) erklären.

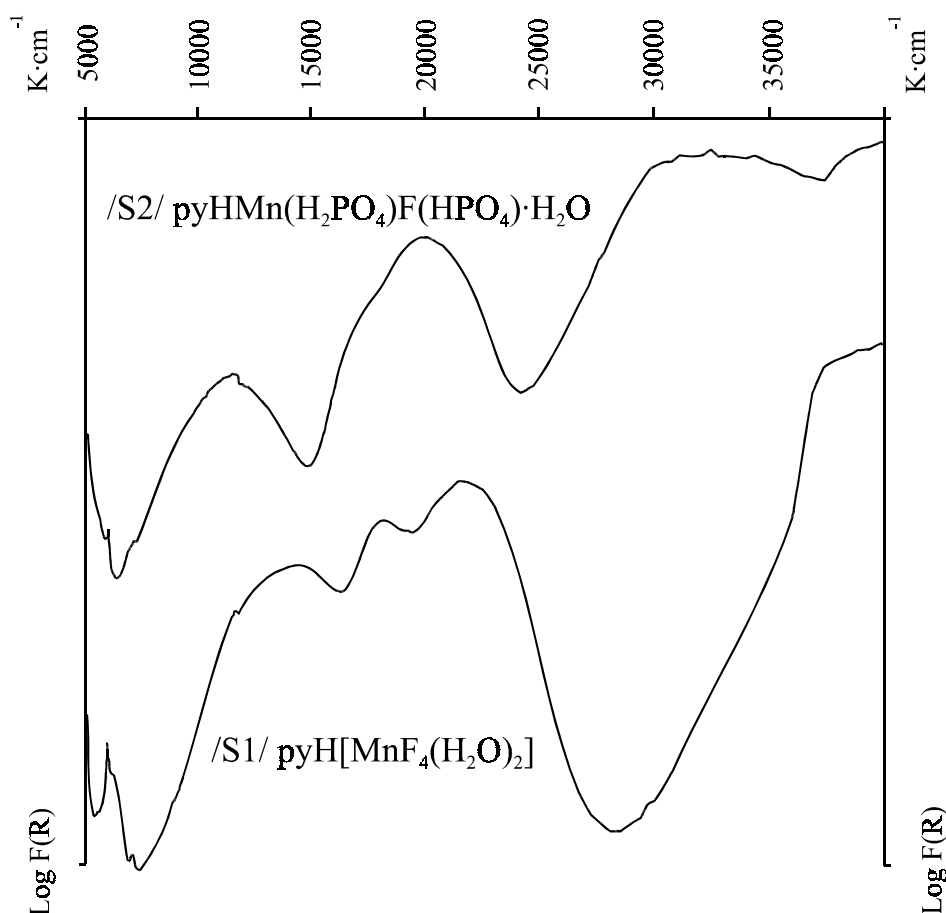
Dadurch sind die Ketten praktisch voneinander isoliert. Eine Austauschwechselwirkung wäre allenfalls über die starke Oxo-Wasserstoffbrücke der $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen denkbar. Diese dürfte aber aufgrund des langen Austauschpfades -wenn überhaupt vorhanden- nur sehr schwach sein.

Der hohe Wert der Spinkantung ($\phi = 30(5)^\circ$) -der zunächst einen reinen Anpassungswert darstellt- ist überraschend. Hier wären Einkristallmessungen hilfreich, um nähere Aufschlüsse zu erhalten.

B.1.1.5 Spektroskopische Untersuchungen an /S1/ und /S2/

Ligandenfeldspektren

Abb. 10 Ligandenfeldspektren von /S1/ und /S2/



Spektrum	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$	Term-Aufspaltung			Farbe des Pulvers	<Oktaeder- streckung> [%]
	Bande I [cm ⁻¹]	Bande II [cm ⁻¹]	Bande III [cm ⁻¹]	Δ [cm ⁻¹]	$2\delta_1$ [cm ⁻¹]	δ_2 [cm ⁻¹]		
/S2/	11500	(18000)	19800	(13450)	5750	(600)	dunkelrosa	9.4
/S1/	14300	18100	21560	13257	7150	1153	braun	21.5

Werte in Klammer sind nicht so genau definiert wie die anderen

Aus dem LF-Spektrum von $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ /S1/ und $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S2/ (Abb. 10). ergibt sich für /S1/ ein größerer $2\delta_1$ -Parameter (entspricht der Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie) der erwartungsgemäß mit der größeren Oktaederverzerrung von /S1/ korreliert. Dagegen ist in /S2/ die Ligandenfeldstärke Δ größer als in /S1/. Daß dies nicht nur auf die doppelte Zahl der Oxoliganden - in /S1/ sind zwei H_2O und in /S2/ vier H_xPO_4 -Liganden am Mn koordiniert - sondern zusätzlich auch auf die größere Ligandenfeldaufspaltung der Phosphatliganden gegenüber Wasserliganden zurückgeführt werden kann, wird beim zusammenfassenden Vergleich mit anderen LF-Spektren deutlich (Kap. B.2). Zur Berechnung der Ligandenfeldparameter s. Kap. D.5.2.

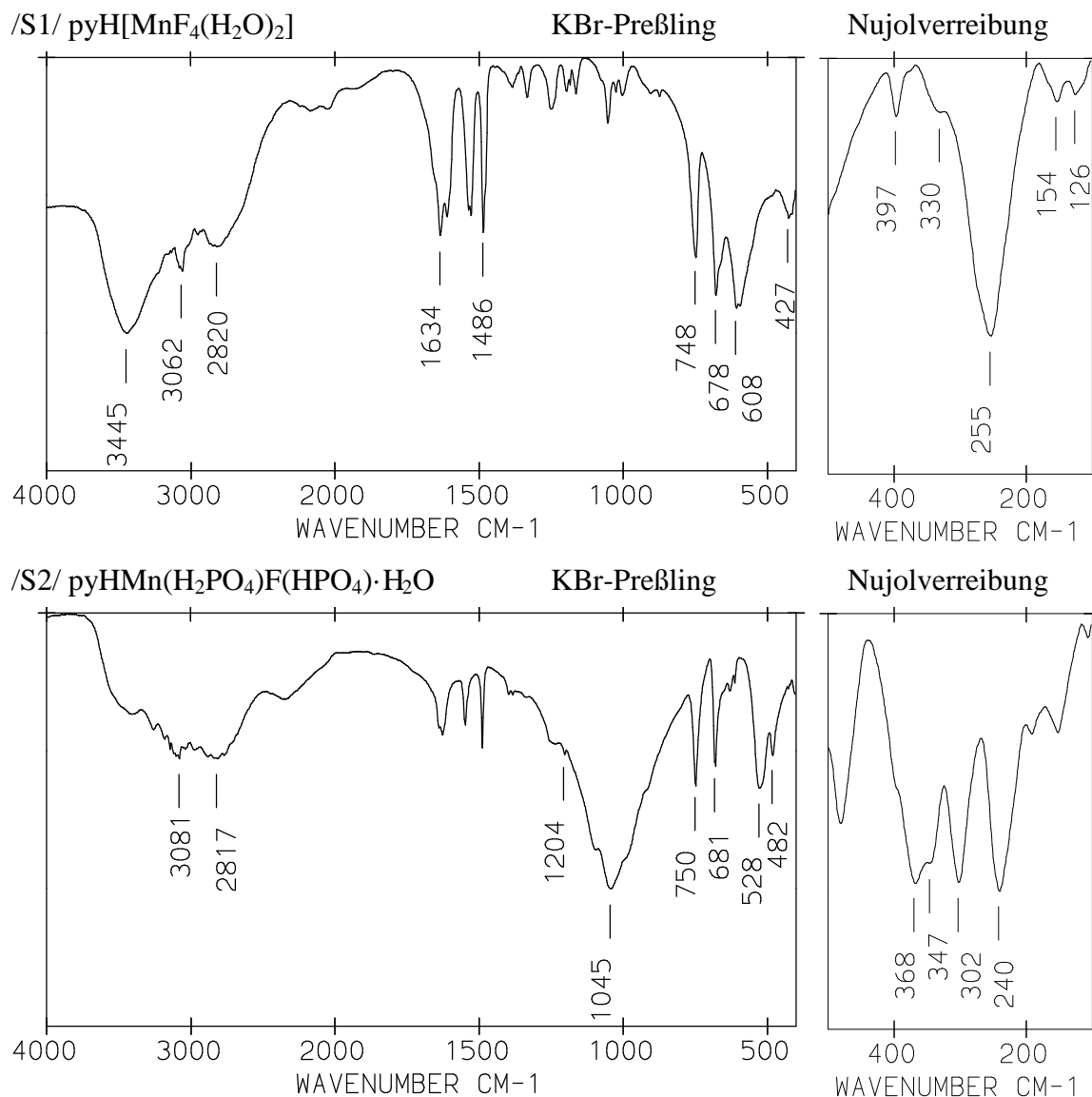
IR-Spektren

In Abb. 11 sind die IR-Spektren von /S1/ und /S2/ dargestellt. Eine mögliche Zuordnung der Banden (Tab. 7) erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten (s. Kap. D.5.1).

Tab. 7: gemessene Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten und mögliche Zuordnung der Banden für /S1/ und /S2/

	/S1/	/S2/		/S1/	/S2/
Aufnahme	KBr-Preßl.	KBr-Preßl.	Aufnahme	KBr-Preßl.	KBr-Preßl.
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3445 vs, b	3398 m, b	pyH	1026 w	1045 vs, b $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$
+ $\nu(\text{POH})$	3347 s	3261 m		1004 w	+ $\nu_{\text{a}}(\text{PO})$
$\nu(\text{NH})$	2952 s	3081 s		905 w	
+ $\nu(\text{CH})$	2820 s, b	2817 s, b		874 w	
$\nu(\text{NH})$ -Kombin.	2173 m, b	2358 m, b	$\delta(\text{CCH})$	748 s	750 s
$\delta(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{POH})$	1634 s	1628 m	$\delta(\text{Ring})$	678 vs	681 s
+ $\delta(\text{NH})$	1611 s		$\nu(\text{MnO})$	608 vs, b	631 w $\nu(\text{MnO})$
+ $\nu(\text{C}=\text{C})$	1537 s	1548 m	+ $\nu(\text{MnF})$	sh	613 w + $\nu(\text{MnF})$
+ $\nu(\text{C}=\text{N})$	1529 s			427 m	528 s
	1486 s	1489 m	Nujol-Verr. Nujol-Verr.		
$\delta(\text{CCH})$	1386 w, b	1398 w			482 m $\delta(\text{OPO})$
+ andere		1385 w		397 m	368 s, b
	1333 w			330 m, sh	347 s, sh
	1249 m				302 s $\delta(\text{OPO}) ?$
	1198 w	1204 m		255 s	240 s
	1186 w				192 m
	1165 w			154 m	152 m
	1054 m			126 m	

Abb. 11: IR-Spektren von /S1/ und /S2/



B.1.1.6 pyHMn(H₂PO₄)F(HPO₄)·½H₂O /S3/

Strukturbestimmung

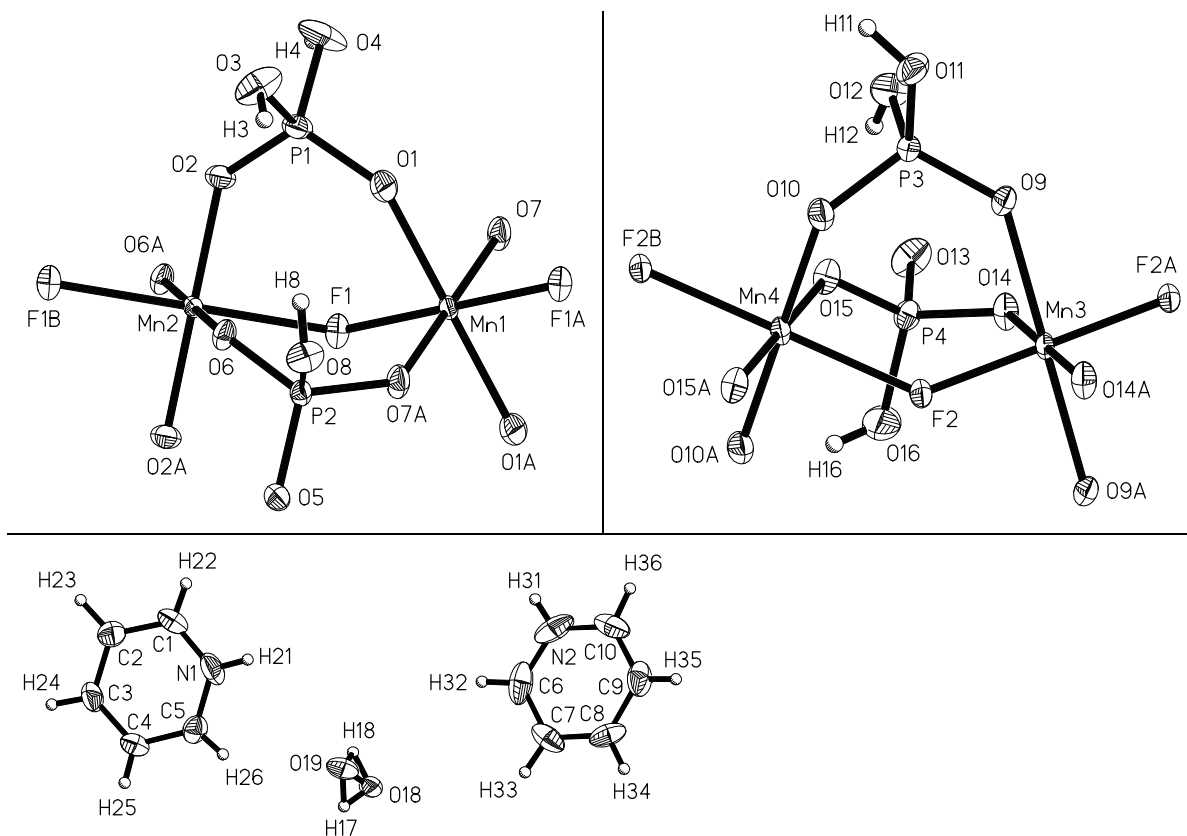
Auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf Nonius mit MoK_α-Strahlung wurde ein brauner säulenförmiger Einkristall bei 203 K vermessen. Aus 25 Reflexen konnte die Orientierungsmatrix für eine primitive, monokline Elementarzelle aufgestellt werden. Die Gitterkonstanten wurden nach der Messung anhand von 25 Reflexen (bei hohem 2θ zentriert) zu folgenden Werten verfeinert:

$$a = 729.5(1) \text{ pm}, \quad b = 1705.2(2) \text{ pm}, \quad c = 1851.2(3) \text{ pm}, \quad \beta = 100.780(10)^\circ$$

Zur Datensammlung wurde eine viertel Kugel bis $29.97^\circ 2\theta$ im ω -Scanmodus vermessen. Alle 120 min wurden zwei Intensitäts-Kontroll-Reflexe überprüft, wobei der Intensitätsabfall bei 0 % lag.

Nach der Datenreduktion wurde aufgrund der Auslöschungen eindeutig die Raumgruppe $P2_1/n$ zugeordnet. Die Strukturlösung erfolgte mittels der Schweratommethode nach Patterson und lieferte die Koordinaten der Mn- und P-Atome. Durch anschließende Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Atome (inklusive aller H-Atome) gefunden und verfeinert werden. Lediglich für die H-Atome der H_2PO_4^- - und HPO_4^{2-} -Ionen wurden restraints eingeführt, um den O–H-Abstand auf 85(3) pm zu setzen. Das Sauerstoffatom des Kristallwassers ist fehlgeordnet. Es belegt zu 32.9 % die Position von O18 und zu 67.1 % die Position von O19. Jedoch zeigten die H-Atome am Kristallwasser keine Fehlordnung und wurden ohne restraints verfeinert. Durch Einbeziehung einer empirischen Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans konnten abschließend folgende R-Werte erreicht werden: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0332$ und $wR_2 = 0.0787$. Die Strukturelemente der asymmetrischen Einheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 12 getrennt dargestellt. Im Anhang in Tab. 68 befinden sich die Atomlagen mit den Auslenkungsparametern. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung kann man der Tab. 59 entnehmen.

Abb. 12: Strukturelemente in $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$



Beschreibung der Kristallstruktur

/S3/ besitzt prinzipiell den gleichen Strukturaufbau wie das entsprechende Monohydrat $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ /S2/. Wesentliche Unterschiede sind jedoch - außer bei der Raumgruppe - vor allem in der Jahn-Teller-Ordnung und dem H-Brückensystem zu finden. Während das Monohydrat /S2/ in $\text{P}\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert, hat das Hemihydrat 8 Formeleinheiten in einer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Im Folgenden sind die Gitterparameter der beiden Fluoridphosphate gegenübergestellt.

	H_2O	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [\AA^3]
S/2/	1	737.4(1)	862.8(1)	1032.9(1)	83.658(8)	77.833(9)	68.544(8)	597.5(1)
S/3/	½	729.5(1)	1705.2(2)	1851.2(3)		100.78(1)		2262.3(5)

Die b- und die c-Achse sind ungefähr verdoppelt, so daß eine Vervierfachung der Elementarzelle von S/2/ nach S/3/ erfolgt. Die Volumendifferenz zwischen der vierfachen Zelle von S/2/ und der Zelle von S/3/ beträgt 127.7 \AA^3 . Dieser Wert ist auf die 4 zusätzlichen H_2O -Moleküle in S/2/ (bezogen auf gleiche Zellgröße) zurückzuführen, wenn man den Dichteunterschied zwischen S/3/ und S/2/ von $0.062 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ vernachlässigt.

Der wohl interessanteste Unterschied liegt in der Jahn-Teller-Ordnung. Während bei /S2/ eine ferrodistorptive Ordnung über die langen verbrückenden F–Mn–F-Achsen realisiert wird, besitzt /S3/ eine antiferrodistorptive Ordnung über abwechselnd lange F–Mn–F- und O–Mn–O-Achsen. Man könnte diese verschiedenen Ordnungsprinzipien als Jahn-Teller-Isomerie bezeichnen. Zusätzlich sind im Unterschied zu S/2/ in S/3/ zwei symmetrieunabhängige $^1[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_{2/2}(\text{HPO}_4)_{2/2}]$ -Ketten (Abb. 13).

Die erste Kette wird durch die Zentren Mn1, Mn2, P1, und P2 gebildet. Die zweite Kette haben Mn3, Mn4, P3 und P4 als Zentralatome. Die Elongation aller MnF_2O_4 -Oktaeder ist wie bei /S2/ relativ schwach. Trotzdem sind deutliche Bindungslängenunterschiede zwischen den symmetrieunabhängigen Ketten zu beobachten (Tab. 10). Bei der ersten Kette sind die Mn–F-Abstände länger als bei der zweiten. Dafür sind die Mn–O-Abstände der zweiten Kette durchweg länger als die äquivalenten der ersten. Besonders auffällig ist die große Differenz von 8.5 pm zwischen den gestreckten O–Mn–O-Achsen ($\text{Mn–O1} = 212.7(2) \text{ pm}$ und $\text{Mn3–O9} = 221.2 \text{ pm}$). Außerdem ist der Brückenwinkel der ersten Kette Mn1–F1–Mn2 mit $126.06(6)^\circ$ kleiner als der Brückenwinkel der zweiten Kette mit Mn3–F2–Mn4 mit $131.52(6)^\circ$. Ursache für all diese Unterschiede sind im H-Brückensystem zu suchen (Tab. 8). Die Pyridiniumionen sind über H-Brücken nur an die erste Kette gebunden. Die $\text{N1–H21}\cdots\text{F1}$ -Brücke verursacht eine Verlängerung der F1–Mn1–F1-Achse, was automatisch durch einen kleineren Mn1–F1–Mn1-Brückenwinkel ausgeglichen wird,

da die PO₄-Tetraeder kaum Spielraum im Abstand der verbrückenden O-Atome zulassen (<254.0pm>).

Tab. 8: H-Brücken in pyHMn(H₂PO₄)F(HPO₄)·½H₂O (*zum Vergleich /S2/*)

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
direkte Verbrückung der Ketten						
O3	H3	O13	252.8(3)	84(3)	169(3)	172(4)
O7	H7	O7	248.8(2)	81(5)	168(5)	174(6)
O8	H8	O13	260.4(2)	79(3)	182(3)	174(3)
O4	H4	O7	266.8(2)	83(3)	184(3)	176(4)
O11	H11	O5	249.7(2)	84(3)	166(3)	178(3)
Kettenverbrückung über Kristallwasser						
O4	H4	O19	257.4(5)	80(3)	177(3)	174(4)
O8	H8	O9	260.0(3)	86(4)	176(4)	166(4)
O3	H3	O9	259.5(3)	80(3)	182.5(4)	161(1)
O19	H17	O9	294.8(4)	86(4)	221(4)	144(4)
O19	H18	O5	269.6(5)	77(4)	199(4)	152(4)
Brücken innerhalb einer Kette						
O12	H12	O15	289.1(2)	79(3)	222(3)	143(3)
O16	H16	O10	284.9(3)	85(8)	205(8)	157(8)
Brücken der Pyridiniumionen						
N1	H21	F1	284.4(3)	82(3)	218(4)	139(3)
N	H16	F	266.9(3)	90(4)	177(4)	177(5)
N2	H31	O1	272.7(3)	79(6)	202(7)	150(6)

Tab. 9: Bindungslängenvergleich von /S2/ mit S/3/

	Kette in /S2/	1. Kette in /S3/	2. Kette in /S3/
Brückenwinkel F–Mn–F [°]	122.98(5)°	126.06(6)°	131.52(6)°
Mn–F lang [pm]	<209.8>	215.9(1)	212.8(1)
Mn–F kurz [pm]	-	193.3(1)	187.1(1)
Mn–O lang [pm]	-	212.7(2)	221.2(2)
Mn–O kurz [pm]	<191.8>	<189.2>	<192.0>
O–O verbrückend [pm]	O1-O2 255.4(2) O5-O6 255.0(2)	O1-O2 254.5(2) O6-O7 255.0(2)	O9-O10 254.4(2) O14-O15 252.2(2)
Oktaederstreckung	9.0 % Mn1 9.8 % Mn2	11.5 % Mn1 13.8 % Mn2	17.6 % Mn3 9.9 % Mn4

Abb. 13: Darstellung der zwei symmetrieunabhängigen Ketten in $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

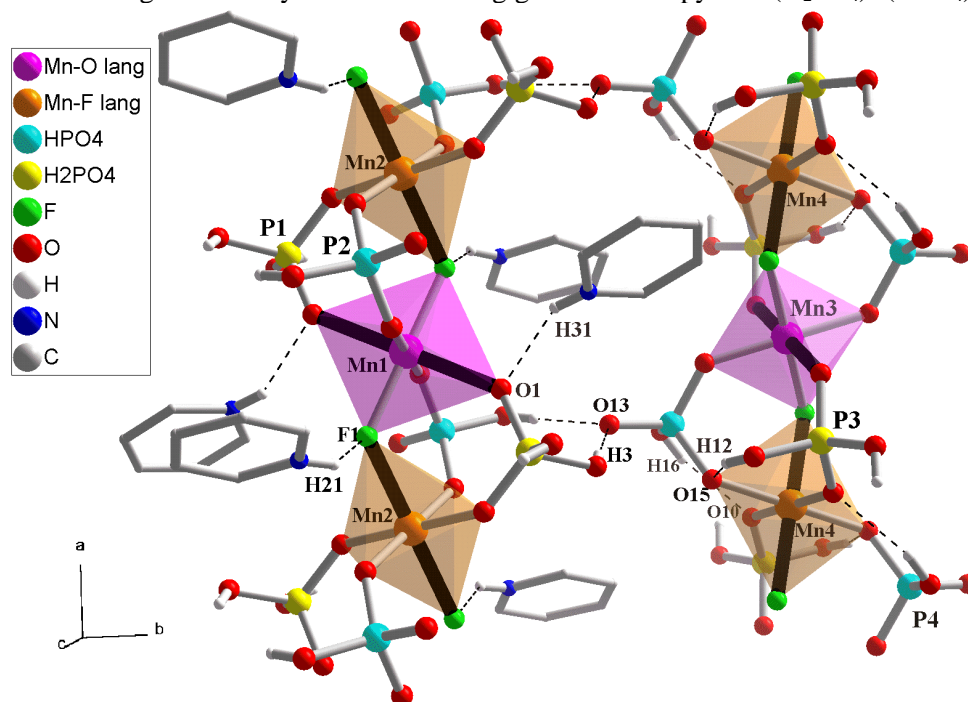
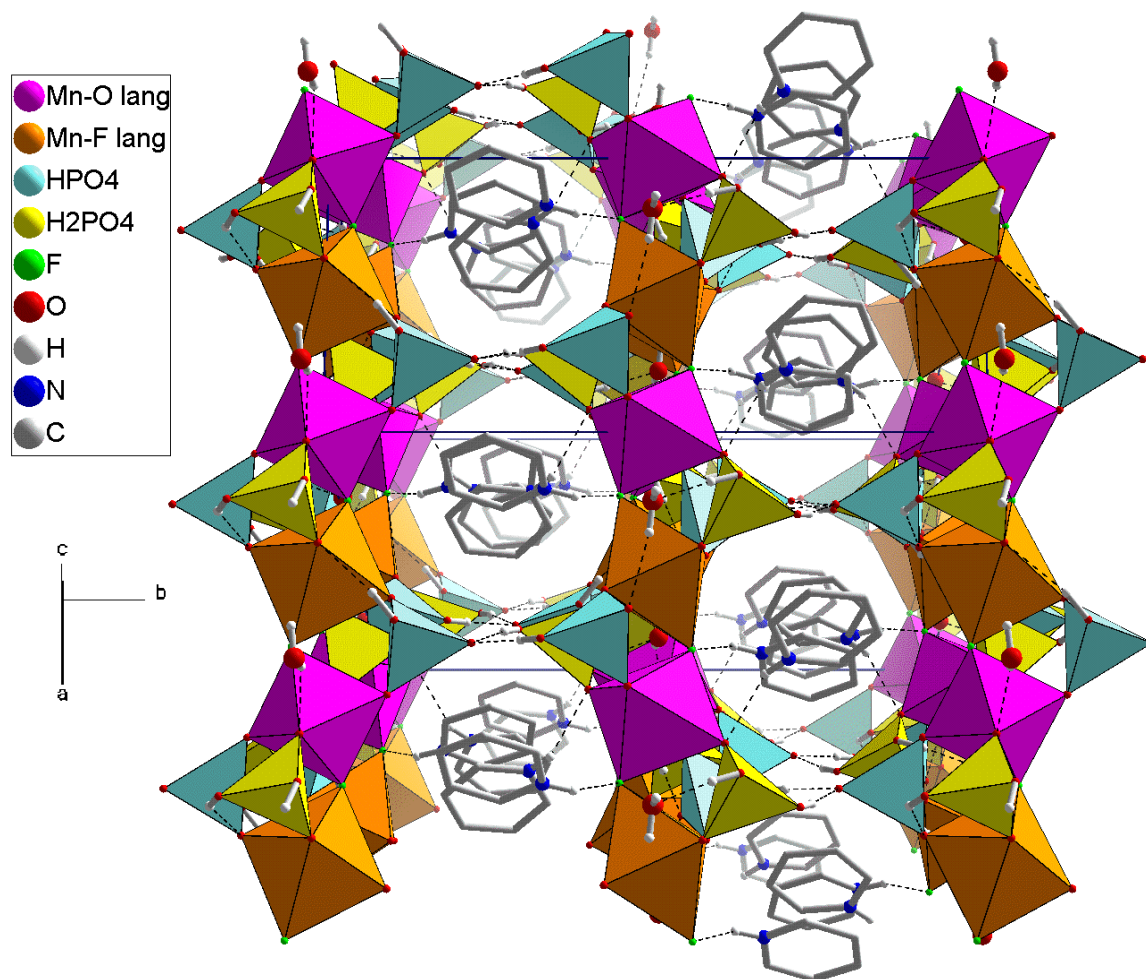


Abb. 14: Polyederdarstellung von $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entlang [101]



Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für pyHMn(H₂PO₄)F(HPO₄)-½H₂O

Mn1-Umgebung		Mn3-Umgebung		P1-Umgebung (H ₂ PO ₄ ⁻)	
Mn1-O1 2x	212.7(2)	Mn3-O9 2x	221.2(2)	P1-O3	155.2(2)
Mn1-F1 2x	193.3(1)	Mn3-O14 2x	189.0(2)	P1-O4	155.2(2)
Mn1-O7 2x	188.2(1)	Mn3-F2 2x	187.1(1)	P1-O2	151.4(2)
O1 ^a -Mn1-O1	180.0	O9-Mn3-O9 ^c	180.0	P1-O1	151.0(2)
F1-Mn1-F1 ^a	180.0	F2-Mn3-F2 ^c	180.0	O3-H3	84(3)
O7 ^a -Mn1-O7	180.0	O14-Mn3-O14 ^c	180.0	O4-H4	80(2)
O7-Mn1-O1 2x	90.68(6)	O14-Mn3-O9 2x	91.40(6)	O1-P1-O2	114.61(9)
F1-Mn1-O1 2x	90.54(5)	F2-Mn3-O14 2x	91.32(6)	O1-P1-O4	111.59(11)
O7-Mn1-F1 2x	90.13(6)	F2-Mn3-O9 2x	90.54(5)	O2-P1-O3	110.84(11)
O7-Mn1-F1 2x	89.87(6)	F2-Mn3-O9 2x	89.46(5)	O1-P1-O3	109.72(10)
F1-Mn1-O1 2x	89.46(5)	F2-Mn3-O14 2x	88.68(6)	O2-P1-O4	107.39(9)
O7-Mn1-O1 2x	89.32(6)	O14-Mn3-O9 2x	88.60(6)	O3-P1-O4	101.95(11)
Mn2-Umgebung		Mn4-Umgebung		P1-O3-H3	117(3)
Mn2-F1 2x	215.9(1)	Mn4-F2 2x	212.8(1)	P1-O4-H4	113(3)
Mn2-O6 2x	190.1(1)	Mn4-O15 2x	194.2(2)	P3-Umgebung (H ₂ PO ₄ ⁻)	
Mn2-O2 2x	189.4(1)	Mn4-O10 2x	192.9(2)	P3-O12	157.1(2)
F1-Mn2-F1 ^b	180.0	F2 ^d -Mn4-F2	180.0	P3-O11	154.0(2)
O6 ^b -Mn2-O6	180.0	O10 ^d -Mn4-O10	180.0	P3-O10	153.4(2)
O2 ^b -Mn2-O2	180.0	O15-Mn4-O15 ^d	180.0	P3-O9	149.6(2)
O2-Mn2-O6 2x	91.10(6)	O15 ^d -Mn4-F2	92.46(5)	O11-H11	85(2)
O6-Mn2-F1 2x	90.90(5)	O10-Mn4-F2	91.16(6)	O12-H12	79(2)
O2-Mn2-F1 2x	90.03(6)	O10-Mn4-O15 2x	90.09(6)	O9-P3-O10	114.22(9)
O2-Mn2-F1 2x	89.97(6)	O10-Mn4-O15 2x	89.91(6)	O9-P3-O12	111.46(10)
O6-Mn2-F1 2x	89.10(5)	O10-Mn4-F2 2x	88.84(6)	O9-P3-O11	109.21(9)
O2-Mn2-O6 2x	88.90(6)	O15-Mn4-F2 2x	87.54(5)	O10-P3-O11	109.05(9)
P2-Umgebung (HPO ₄ ²⁻)		P4-Umgebung (HPO ₄ ²⁻)		O10-P3-O12	108.40(9)
P2-O8	156.1(2)	P4-O13	150.3(2)	O11-P3-O12	103.98(9)
P2-O7 ^a	153.0(2)	P4-O14	152.8(2)	P3-O11-H11	119(2)
P2-O6	152.9(1)	P4-O15	153.9(2)	P3-O12-H12	110(2)
P2-O5	151.5(2)	P4-O16	156.9(2)	Kristallwasser	
O8-H8	79(2)	O16-H16	85(3)	O18-O19	80.8(7)
O5-P2-O6	113.13(8)	O13-P4-O14	109.90(9)	O18-H17	70(4)
O6-P2-O7 ^a	112.93(8)	O13-P4-O15	110.91(9)	O18-H18	86(4)
O7 ^a -P2-O8	109.46(9)	O14-P4-O15	110.69(9)	O19-H17	85(4)
O5-P2-O7 ^a	109.23(9)	O13-P4-O16	107.79(11)	O19-H18	78(4)
O6-P2-O8	106.30(8)	O14-P4-O16	109.78(10)	H17-O18-H18	100(4)
O5-P2-O8	105.42(9)	O15-P4-O16	107.70(10)	H17-O19-H18	96(4)
P2-O8-H8	116(2)	P4-O16-H16	111(7)	Brückenwinkel	
P1-O1-Mn1	136.48(9)	P3-O9-Mn3	131.89(9)	Mn1-F1-Mn2	126.06(6)
P1-O2-Mn2	132.40(9)	P3-O10-Mn4	129.59(9)	Mn3-F2-Mn4	131.52(6)
P2-O6-Mn2	135.01(9)	P4-O14-Mn3	132.03(9)		
P2 ^a -O7-Mn1	135.59(9)	P4-O15-Mn4	128.54(9)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

a = -x+1,-y,-z+1

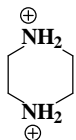
b = -x,-y,-z+1

c = -x+1,-y+1,-z+1

d = -x,-y+1,-z+1

Zusätzlich zu den H-Brücken wie in /S2/ sind in /S3/ auch schwache Brücken innerhalb der zweiten Kette zwischen den HPO_4^{2-} - und H_2PO_4^- -Ionen ($\text{O12-H12}\cdots\text{O15}$ und $\text{O16-H16}\cdots\text{O10}$). Die Kanäle mit den Pyridiniumionen, bei /S2/ in [001]-Richtung, verlaufen bei dem Hemihydrat entlang [101] (Abb. 14).

Eine zusammenfassende Gegenüberstellung der Bindungslängen von /S2/ mit /S3/ befindet sich in Tab. 9.



B.1.2 Verbindungen mit (= pipzH₂) als Gegenion

Im System pipz / Mn(III) / HF / H₂O / sind aus der Literatur die Kristallstrukturen der Fluoromanganate(III) pipzH₂MnF₄(HF₂) [46] und pipzH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂] \cdot 2H₂O [45] bekannt. Während in der ersten Verbindung eine Kettenstruktur vorliegt, besteht die zweite aus dimeren [Mn₂F₈(H₂O)₂]-Baueinheiten.

Durch systematische Variation der Komponenten konnten in dieser Arbeit 6 weitere Fluoromanganate(III) /S4/-/S9/ mit pipzH₂²⁺-Ionen sowie die Fluoridphosphate /S10/ bis /S12/ kristallisiert und strukturell aufgeklärt werden:

	<u>Fluoride</u>	<u>Fluoridphosphate</u>
/S4/	pipzH ₂ [MnF ₄ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	/S10/ pipzH ₂ Mn(H ₂ PO ₄)F ₄ -Typ 1
/S5/	pipzH ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)] \cdot H ₂ O	/S11/ pipzH ₂ Mn(H ₂ PO ₄)F ₄ -Typ 2
/S6/	(pipzH ₂) ₂ [MnF ₆](HF ₂) \cdot 2HF	/S12/ pipzH ₂ Mn(H ₂ O)F ₂ (HPO ₄)(H ₂ PO ₄)
/S7/	(pipzH ₂) ₃ [Mn ₄ F ₁₈ (H ₂ O)] \cdot H ₂ O	
/S8/	(pipzH ₂) ₂ Mn ₃ F ₁₂ (H ₂ O)(HF ₂)	
/S9/	pipzH ₂ Mn ₂ F ₈	

Dabei bilden /S4/-/S6/ Inselstrukturen, /S7/ ein Tetramer und die restlichen beiden Fluoromanganate(III) eine Schichtstruktur. Die beiden Typen des Fluoridphosphats pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄ (/S10/ und /S11/) kristallisieren in einer ähnliche Kettenstruktur und /S12/ in einer Bandstruktur. Bis auf /S6/ konnten die genannten Verbindungen aus HF-saurer Mn(III)-Lösung mit unterschiedlicher Konzentration der Komponenten durch Gasphasendiffusion mit EtOH kristallisiert werden. Für /S6/ führte die Eindampfmethode zum Ziel. Bei der Darstellung von /S4/, /S7/ und /S9/ diente statt MnF₃ \cdot 3H₂O das Fluoridphosphat /S12/ als Mn(III)-Lieferant. Im gesamten System wurden die einzelnen Komponenten in folgenden molaren Verhältnissen, bezogen auf ein Mol Mangan, variiert: pipz 0.5-8; HF 16-355; H₃PO₄ 0-170 Mol. Außerdem wurden die Gesamtkonzentrationen der Reaktionslösungen variiert. Details zu den einzelnen Synthesen sind im experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

B.1.2.1 $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /S4/

Strukturbestimmung

Von einem großen braunen Kristall der Titelverbindung wurde ein geeignetes Stück herausgeschnitten und auf einem Flächendetektorsystem (IPDS) der Firma Stoe vermessen. Die Messung erfolgte bei -83°C mit MoK_α -Strahlung im 2θ -Bereich 5.44 bis 60.56° . Dafür wurde eine Detektordistanz von 50 mm eingestellt und ein φ -Bereich von 0 - 250.5° in 1.5° -Schritten vermessen. Pro Bild wurde 1.5 min im Rotationsmodus belichtet.

Folgende triklinische Zelle wurde mit Hilfe von 5000 Reflexen verfeinert:

$a = 640.5(1)\text{ pm}$, $b = 764.6(1)\text{ pm}$, $c = 835.4(1)\text{ pm}$,

$\alpha = 89.825(9)^\circ$, $\beta = 77.941(9)^\circ$, $\gamma = 78.980(9)^\circ$

Die Integration wurde mit variablem (2θ -abhängigen) Reflexprofil durchgeführt, wobei der Reflexdurchmesser zwischen 11 und 25 Pixeln lag. Für die effektive Mosaikbreite wurde ein Wert von 0.01 gewählt. Eine Reflexüberlappung wurde dabei nicht beobachtet.

Mittels Direkter Methoden konnten die Lagen der Mn-Atome sowie aller O- und F-Atome in $P\bar{1}$ gefunden werden. Anschließende Verfeinerungen gegen F_o^2 -Daten lieferten in den Differenzfouriersynthesen die Koordinaten der restlichen Atome. Das Reflex / Parameterverhältnis betrug unter freier Verfeinerung aller H-Atome 14 .

Nach einer numerischen Absorptionskorrektur und einer Extinktionskorrektur wurden abschließend folgende Zuverlässigkeitsfaktoren erreicht: $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0225$ und $wR_2 = 0.0519$. Weitere Details zur Strukturbestimmung sind im Anhang in Tab. 60, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren in Tab. 69 zu finden.

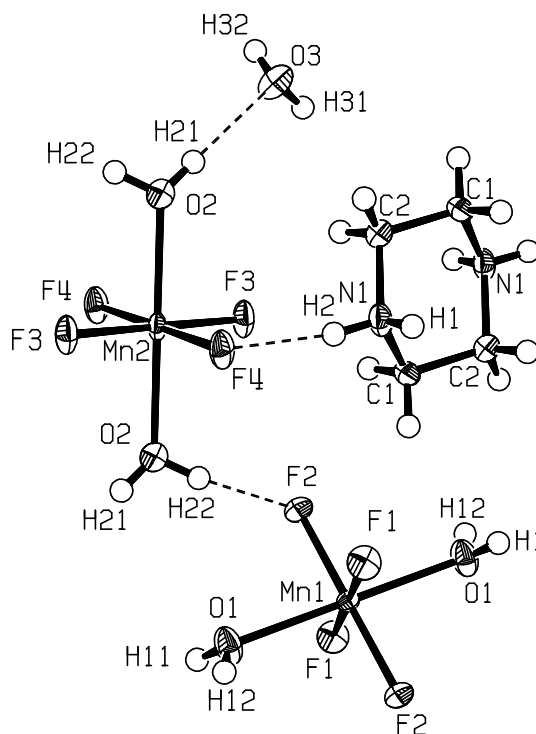
Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein weiterer Vertreter mit isolierten $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen. Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit, welche sich aus einem Piperaziniumkation und einem Kristallwassermolekül auf allgemeiner Lage sowie aus zwei symmetrieunabhängigen, zentrosymmetrischen $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen zusammensetzt (Abb. 15). Mn1 belegt das Inversionszentrum in $0\ 0\ 0$ und Mn2 in $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. Die Oktaeder werden durch den Jahn-Teller-Effekt wie erwartet in Richtung der O–Mn–O-Achsen gestreckt. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich zwischen den beiden MnF_4O_2 -Oktaedern nur geringfügig (Tab. 11). Der mittlere Mn–O-Abstand von 223.4 pm liegt im Bereich vergleichbarer Verbindungen ($223.9(2)\text{ pm}$ für $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ /S1/). Das Mn2-Oktaeder ist mit 21.7% etwas stärker verzerrt als das Mn1-Oktaeder (20.9%).

Die Anionen sind untereinander über H-Brücken zu Schichten parallel zur b-c-Ebene verknüpft (Abb. 16, Tab. 12). Letztere werden zusätzlich über H-Brücken des

Kristallwassers zusammengehalten. Innerhalb einer Anionenschicht werden durch die Brücken $\text{O2-H22}\cdots\text{F2}$ und $\text{O1-H12}\cdots\text{F3}$ große 12er Maschen aus vier Oktaedern gebildet, die nach dem Kopf-Schwanz-Prinzip aufgebaut sind. Jeweils ein Wasserligand des vorhergehenden Oktaeders ist mit einem Fluoridliganden des nächsten Oktaeders verbrückt.

Abb. 15: Strukturelemente in $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)



Die 12er Maschen sind in Reihen parallel zur c-Achse abwechselnd mit einem Piperaziniumion oder mit zwei Molekülen Kristallwasser “gefüllt”. Dabei sitzt ein Kristallwasser leicht unterhalb der Anionenschicht und das andere leicht darüber (Brücken $\text{O3-H31}\cdots\text{F1}$ und $\text{O3-H32}\cdots\text{F4}$). Das Piperaziniumion dagegen liegt eigentlich eher zwischen den 12er Maschen (Abb. 17).

Zusätzlich übt O3 zwei Akzeptorfunktionen aus, eine innerhalb der Schicht ($\text{O2-H21}\cdots\text{O3}$) und eine zur benachbarten Anionenschicht ($\text{O1-H11}\cdots\text{O3}$). Bezieht man alle H-Brücken an O3 ein, so ist dieses verzerrt tetraedrisch umgeben.

Die MnF_4O_2 -Oktaeder sind, im Gegensatz zu der Struktur von $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ /S1/, innerhalb einer Schicht antiferrodistortiv geordnet. Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht in der Ausrichtung der Kationen zwischen den Schichten. Bei /S1/ und $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ /S5/ stehen diese nahezu senkrecht zur Schicht während sie in der Titelverbindung mehr parallel liegen. Das könnte auch die Ursache für die relativ starke Brücke $\text{N1-H2}\cdots\text{F4}$ sein ($\text{N}\cdots\text{F}$ -Abstand $\approx 269.8(2)$ pm. Aus diesen Gründen beträgt der Anionen-Kationen-Schichtabstand nur 313 pm (420 pm in /S1/).

Abb. 16: Anionenschicht mit Kristallwasser in $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

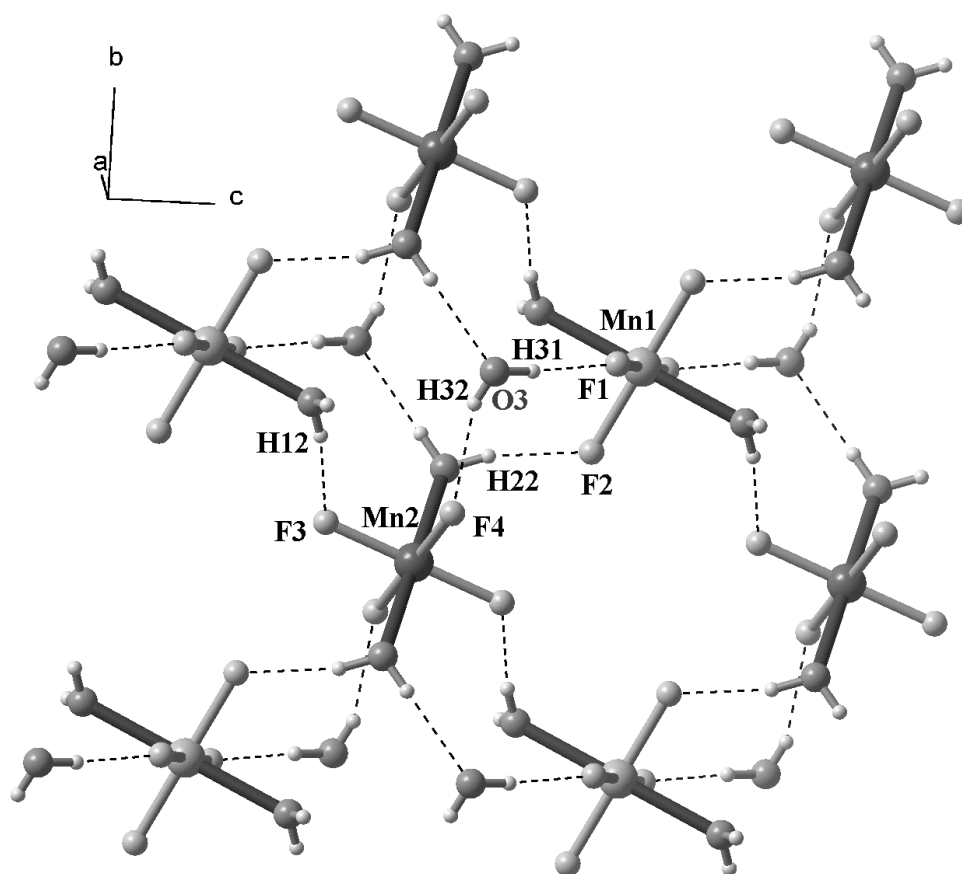
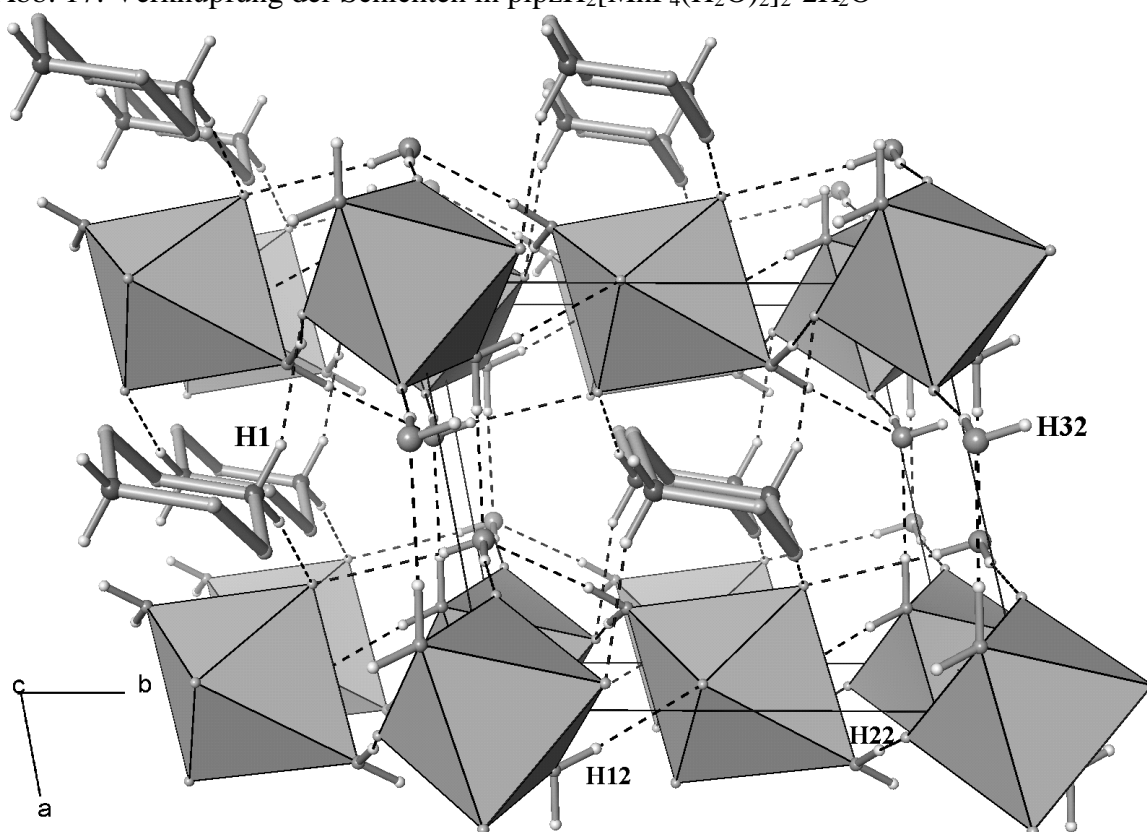


Abb. 17: Verknüpfung der Schichten in $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[illegible]

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

$$a = -x, -y, -z \quad b = -x, -y+1, -z+1 \quad c = -x+1, -y+1, -z$$

Tab. 12: H-Brücken in $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D–H [pm]	H... A [pm]	D–H... A [°]
N1	H1	F2	279.0(2)	84(2)	201(2)	156(2)
N1	H2	F4	269.8(2)	83(2)	188(2)	170(2)
O1	H11	O3	284.6(2)	81(3)	204(3)	173(2)
O1	H12	F3	265.1(2)	74(3)	192(3)	171(3)
O2	H21	O3	293.3(2)	81(3)	212(3)	176(3)
O2	H22	F2	273.2(2)	84(2)	191(2)	164(2)
O3	H31	F1	267.0(2)	87(3)	181(2)	173(2)
O3	H32	F4	280.6(2)	71(3)	213(3)	160(3)

B.1.2.2 $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ /S5/

Strukturbestimmung

Auf einem P4 Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens wurde ein plättchenförmiger brauner Einkristall bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit MoK_α -Strahlung vermessen. Aus Filmaufnahmen mit einer Präzessionskamera war die triklin Elementarzelle bekannt. Anhand von 25 Hochwinkelreflexen im 2θ -Bereich von 45.06° bis 54.98° wurden die Gitterparameter zu folgenden Werten verfeinert:

$$\begin{array}{lll} a = 625.5(1) \text{ pm} & b = 762.7(1) \text{ pm} & c = 1102.2(2) \text{ pm} \\ \alpha = 70.065(14)^\circ & \beta = 85.465(11)^\circ & \gamma = 81.321(13)^\circ \end{array}$$

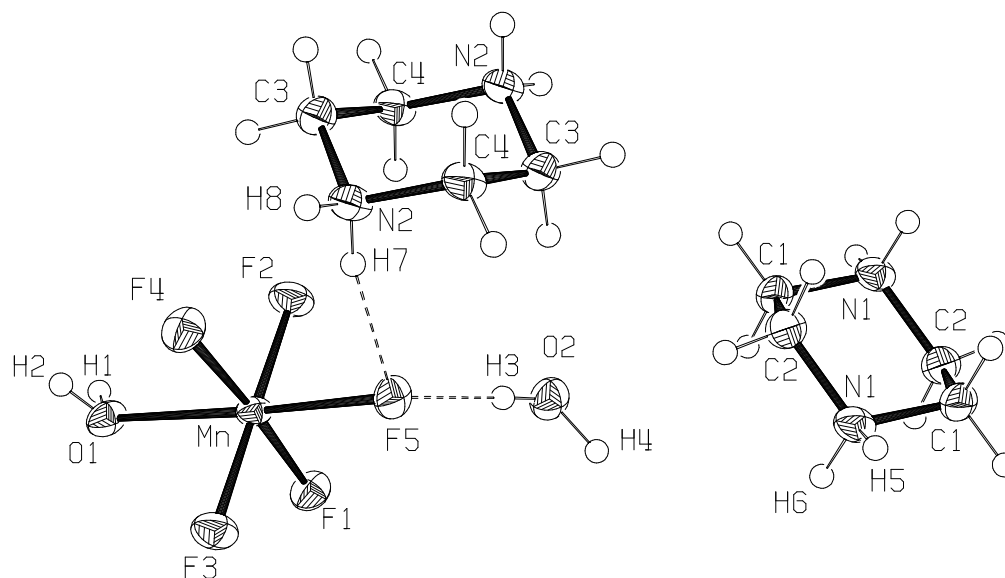
Die Intensitätsmessung wurde im ω -Scanmodus mit drei Kontroll-Reflexen nach jeweils 300 Reflexen durchgeführt.

In der Raumgruppe $P\bar{1}$ konnten mit der Patterson-Methode das Mn-Atom und seine 6 Liganden gefunden werden. Alle weiteren Atome wurden nach Verfeinerungen auf F_o^2 -Basis in anschließenden Differenzfouriersynthesen lokalisiert.

Für eine numerische Absorptionskorrektur wurde der Kristall auf dem Vierkreisdiffraktometer vermessen und die erhaltene Kristallform im Programm X-SHAPE [83] auf der Basis von ψ -Scans verfeinert. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus wurden folgende R-Werte erhalten: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0429$ und $wR_2 = 0.1099$.

Zusätzliche Angaben zur Strukturbestimmung sowie die Lageparameter der Atome befinden sich im Anhang (Tab. 60 und Tab. 70).

Abb. 18: Asymmetrische Einheit von $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$



Beschreibung der Kristallstruktur

Zentrales Strukturelement der Titelverbindung ist das isolierte Aquapentafluoromanganat(III)-ion (Abb. 18). Verbindungen mit diesem Anion wurden bisher häufiger bei Fluorometallaten(III) mit Cr, Fe und Al als Zentralatom angetroffen. Dagegen findet man bei Fluoromanganaten(III) eher das $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ion. Dieser Tatbestand zeigt, daß erwartungsgemäß die Jahn-Teller-Stabilisierung für $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen wirksamer ist als für $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen.

Tab. 13 stellt eine Auswahl bisher bekannter Aquapentafluorometallate(III) dar. Erstaunlicherweise sind Verbindungen mit anorganischen Kationen und isolierten $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen bisher nicht bekannt.

Tab. 13: Einige Fluorometallate mit isolierten $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen

Manganverbindungen		andere Zentralatome	
$(\text{DETAH}_3)_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]_3$	[13]	$\text{o-PhenH}_2[\text{MF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ M= Al, Cr, Fe	[26]
$\text{N,N'-DMenH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[27, 46]	$\text{m-PhenH}_2[\text{MF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ M= Al, Cr, Fe	[26]
$\text{N,N-DMenH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{HF}$	[27, 46]	$\text{enH}_2[\text{MF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ M = Al, V, Cr, Fe	[28, 29, 30]
$\text{N-MpipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[27, 46]	$\text{N-MpipzH}_2[\text{MF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ M = Al, Fe	[31]
$\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	/S5/	$\text{NMenH}_2[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]$	[30]

Das MnF_5O -Oktaeder, das aus sechs symmetrieunabhängigen Liganden gebildet wird, ist stark und unsymmetrisch verzerrt (Tab. 16). Zwei symmetrieunabhängige, zentrosymmetrische Piperaziniumkationen sowie ein Kristallwasser ergänzen die Struktur mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Erwartungsgemäß wirkt sich der Jahn-Teller-Effekt in der O1-Mn-F5 -Achse aus, da die Mn-O1 -Bindung von vornherein geschwächt ist. Die unsymmetrische Verzerrung zeigt sich in der Bindungslängendifferenz von 12.8 pm zwischen der Mn-O1 - und der Mn-F5 -Bindung. Die Mn-O1 -Bindung (225.3(2) pm) ist ähnlich groß wie in vergleichbaren Verbindungen mit $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen: z.B. $(\text{DETAH}_3)_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]_3$ [13] <222.3 pm>, $\text{N,N-DMenH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{HF}$ <223.8 pm> [27, 46], aber länger als die meisten Mn-O -Bindungen in Strukturen mit $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ionen.

Tab. 14 vergleicht die Verzerrung einiger Verbindungen mit $[\text{MF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen (M = Mn, Fe). Die $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen in /S5/ sind über die Wasserstoffbrücke $\text{O1-H1} \cdots \text{F5}$ zu Ketten verbunden. Diese Ketten sind wechselseitig über die Brücke $\text{O1-H2} \cdots \text{F4}$ zu Doppelketten verknüpft. Die Doppelketten wiederum sind über Wasserstoffbrücken des Kristallwassers miteinander verbunden. Somit entsteht letztendlich eine Schicht aus $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen und Kristallwasser, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird (Abb. 19). Innerhalb einer Doppelkette wechseln sich Sechs- und Achtringe ab, zwischen den Doppelketten wechseln sich Acht- und Zehnringe ab. Das Strukturmotiv der

Sechsringe (M–O···F–M–O···F), findet man recht häufig bei Aquafluorometallaten(III) (z.B. /S1/, /S4/...). In der Anionenschicht sind die beiden H-Brücken mit F5 als Akzeptor am stärksten (F5···H = <174 pm>) - siehe Tab. 15. Ursache hierfür könnte die Schwächung der Mn–F5-Bindung durch den Jahn-Teller-Effekt sein.

Tab. 14: Vergleich von O–M–F-Achsen in Verbindungen mit $[\text{MF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen

Verbindung	M–O [pm]	M–F [pm]	Oktaederstreckung [%]
pipzH ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)]·H ₂ O	225.3	212.5	18.4
N,N-DMenH ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)]·½HF	<223.8>	<212.5>	<18.7>
(DETAH ₃) ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)] ₃	<222.3>	<210.3>	<17.6>
N,N'-DMenH ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)]·H ₂ O	227.1	210.3	18.8
o-PhenH ₂ [FeF ₅ (H ₂ O)]	204.5	193.4	4.0
N-MpipzH ₂ [FeF ₅ (H ₂ O)]·H ₂ O	208.4	191.0	4.4

Die Piperaziniumionen sind in Reihen entlang der [100] Richtung zwischen den Schichten gestapelt (Abb. 20). Da die zwei symmetrieunabhängigen Kationen verschiedene Wasserstoffbrücken ausbilden, nehmen sie auch unterschiedliche Orientierungen ein. Nur das 1. Piperaziniumkation ist mit dem Kristallwasser verbrückt. Die H-Brücken der Kationen sind deutlich schwächer als die H-Brücken innerhalb der Anionenschicht.

Tab. 15: H-Brücken in pipzH₂[MnF₅(H₂O)]·H₂O

Donator	H	Akzeptor	D··· A [pm]	D–H [pm]	H··· A [pm]	D–H··· A [°]
O1	H1	F5	261.6(2)	90(4)	172(4)	176(4)
O1	H2	F4	266.3(3)	82(4)	185(4)	172(4)
O2	H3	F5	262.9(3)	87(5)	177(5)	173(4)
O2	H4	F1	275.4(3)	94(6)	182(6)	170(7)
N1	H5	O2	271.9(3)	90(4)	183(4)	169(4)
N1	H6	F1	280.9(3)	94(4)	194(4)	153(3)
N2	H7	F5	282.0(3)	88(5)	196(5)	166(4)
N2	H8	F3	270.7(3)	89(4)	187(4)	158(4)

Abb. 19: Anionen-Kristallwasser-Schicht in $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

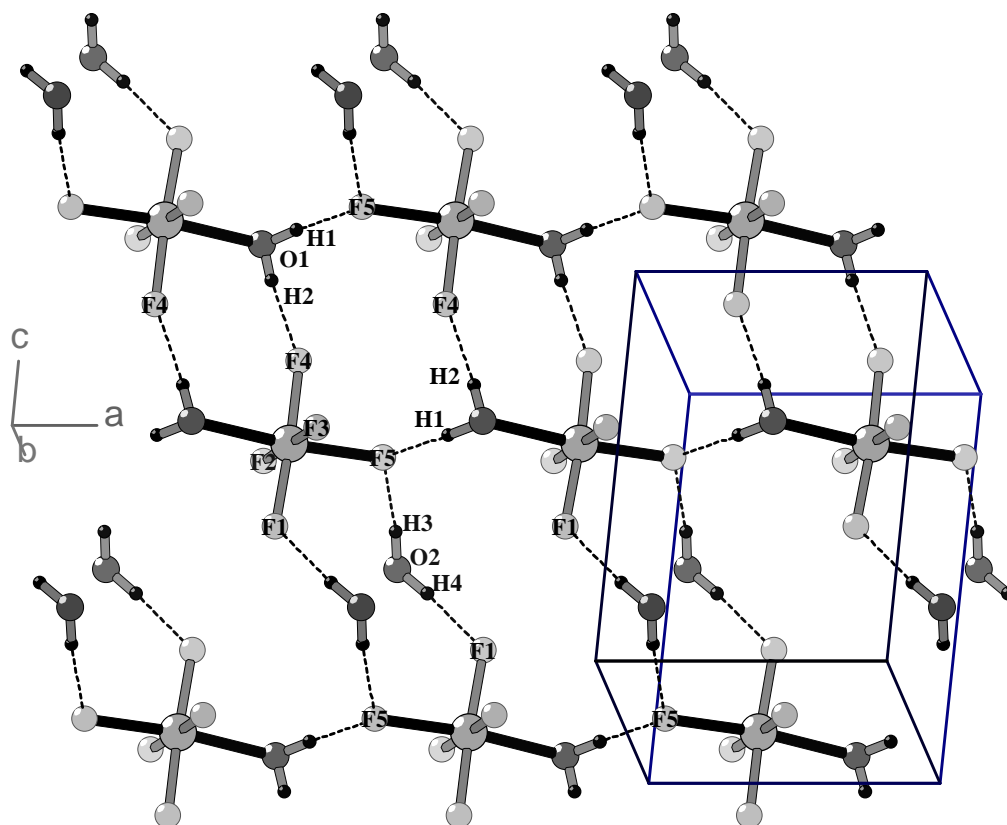
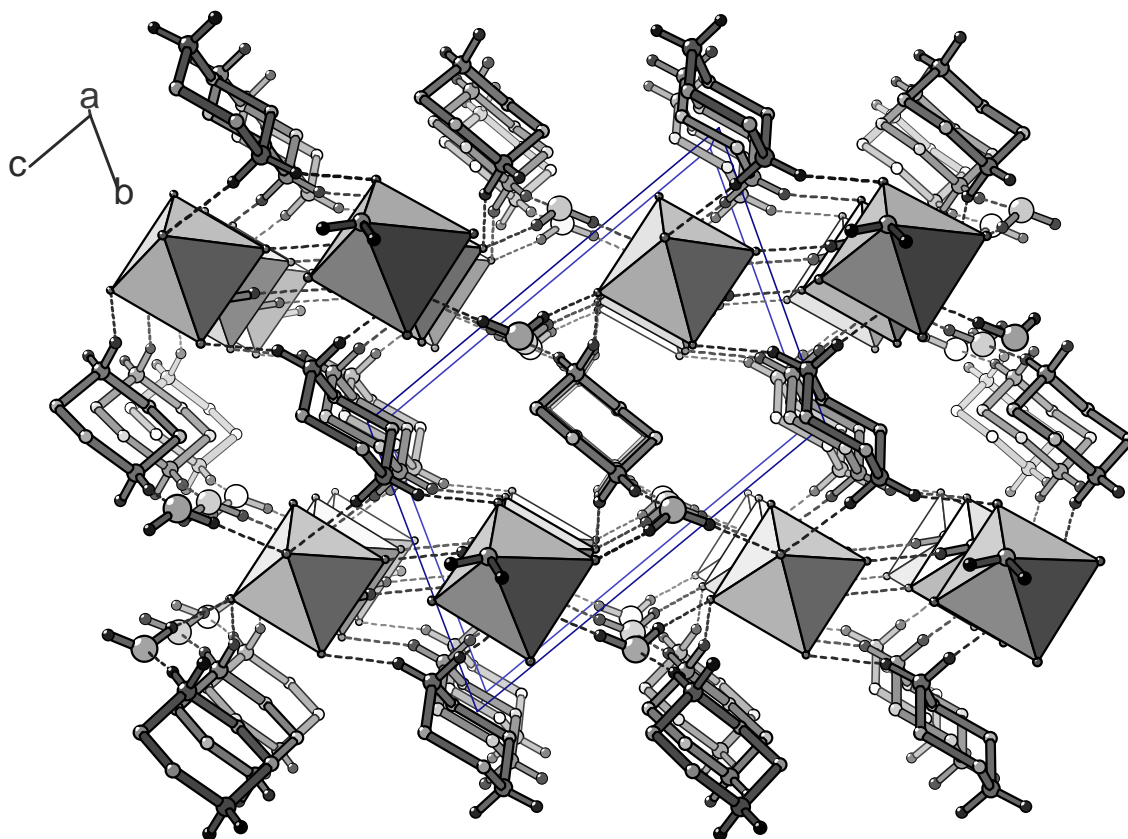


Abb. 20: Polyederdarstellung von $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ entlang [100]



Tab. 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Mn-Umgebung		1. Piperaziniumion		2. Piperaziniumion	
Mn-O1	225.3(2)	C1-C2 ^a	151.7(3)	C3-C4 ^b	150.9(4)
Mn-F5	212.5(1)	C1-H11	97(4)	C3-H31	95(4)
Mn-F4	186.5(2)	C1-H12	100(4)	C3-H32	95(3)
Mn-F1	186.5(2)	C2-C1 ^a	151.7(3)	C4-C3 ^b	150.9(4)
Mn-F3	185.2(1)	C2-H21	91(4)	C4-H41	96(5)
Mn-F2	181.4(1)	C2-H22	96(4)	C4-H42	95(4)
		N1-C1	149.0(3)	N2-C3	149.5(3)
F2-Mn-F3	179.38(6)	N1-C2	149.2(3)	N2-C4	149.2(3)
F4-Mn-F1	175.68(6)	N1-H5	90(4)	N2-H7	88(5)
F5-Mn-O1	174.74(7)	N1-H6	93(3)	N2-H8	89(4)
F1-Mn-F5	96.39(7)				
F2-Mn-O1	91.57(7)	C1-N1-C2	110.9(2)	C4-N2-C3	111.0(2)
F3-Mn-F5	90.27(6)	C1-N1-H5	101(3)	C4-N2-H7	107(3)
F2-Mn-F5	89.18(6)	C2-N1-H5	115(3)	C3-N2-H7	109(3)
F2-Mn-F4	91.01(8)	C1-N1-H6	108(2)	C4-N2-H8	105(2)
F3-Mn-F1	89.82(7)	C2-N1-H6	109(2)	C3-N2-H8	113(2)
F2-Mn-F1	90.52(8)	H5-N1-H6	112(3)	H7-N2-H8	112(4)
F3-Mn-O1	88.95(7)	N1-C1-C2 ^a	110.6(2)	N2-C3-C4 ^b	110.3(2)
F1-Mn-O1	88.81(7)	N1-C1-H11	103(2)	N2-C3-H31	109(2)
F3-Mn-F4	88.68(8)	C2 ^a -C1-H11	112(2)	C4 ^b -C3-H31	113(2)
F4-Mn-F5	87.67(7)	N1-C1-H12	112(2)	N2-C3-H32	109(2)
F4-Mn-O1	87.11(7)	C2 ^a -C1-H12	108(3)	C4 ^b -C3-H32	111(2)
O1-H1	90(3)	H11-C1-H12	110(3)	H31-C3-H32	104(3)
O1-H2	82(5)	N1-C2-C1 ^a	109.6(2)	N2-C4-C3 ^b	110.5(2)
H1-O1-H2	93(3)	N1-C2-H21	102(2)	N2-C4-H41	109(3)
		C1 ^a -C2-H21	115(2)	C3 ^b -C4-H41	111(3)
		N1-C2-H22	113(2)	N2-C4-H42	111(2)
		C1 ^a -C2-H22	111(2)	C3 ^b -C4-H42	102(3)
		H21-C2-H22	106(3)	H41-C4-H42	112(3)
Kristallwasser					
O2-H3	87(5)				
O2-H4	94(6)				
H3-O2-H4	112(4)				

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

a = -x+3,-y+3,-z+1

b = -x+2,-y+2,-z+2

B.1.2.3 (pipzH₂)₂[MnF₆](HF₂)·2HF /S6/

Strukturbestimmung

Von einem großen braunen quaderförmigen Kristall der Titelverbindung wurde ein geeignetes Stück herausgeschnitten und auf einem Flächendetektorsystem (Stoe IPDS) mit MoK_α-Strahlung bei Raumtemperatur vermessen. Der Bildabstand von 50 mm ermöglichte einen 2θ-Bereich von 6.12 bis 60.58°. In 1°-Schritten wurde ein φ-Bereich von 0 bis 200° im Rotationsmodus vermessen. Die Belichtungszeit pro Bild betrug 1.2 min.

Anhand von 5000 Reflexen wurde die primitive tetragonale Elementarzelle zu folgenden Werten verfeinert: a = 895.5(1) pm c = 1993.9(1) pm.

Für die Integration der Reflexe wurde ein dynamisches Profil mit einem 2θ-abhängigen Reflexdurchmesser von 11 bis 23 Pixel gewählt. Die effektive Mosaikbreite betrug 0.009.

Die Auslöschungsbedingungen für eine 4₃ (4₁)-Achse sowie eine 2₁-Achse in der 2. Blickrichtung waren gegeben, so daß die beiden nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen P4₃2₁2 und P4₁2₁2 zur Wahl standen. P4₃2₁2 erwies sich später als die richtige. Bei der Strukturlösung mittels Patterson-Methode konnte nur das Mn-Atom gefunden werden. Nach anschließenden Verfeinerungen konnten in den Differenzfouriersynthesen sukzessive die restlichen Atome lokalisiert werden. Da der Flack-Parameter gegen 1 konvergierte wurden die Atomkoordinaten invertiert um die absolute Struktur (richtiges Enantiomer) zu erhalten. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur konnten abschließend folgende R-Werte erhalten werden: R (I>2σ(I)) = 0.0231 und wR₂ = 0.0552. Der Flack-Parameter betrug 0.021(14). Abb. 21 zeigt die Atome der asymmetrischen Einheit mit komplettierter Koordinationssphäre von /S7/. Aus Tab. 60 und Tab. 71 im Anhang kann man weitere Daten zur Strukturbestimmung sowie die Lageparameter mit Auslenkungsfaktoren entnehmen.

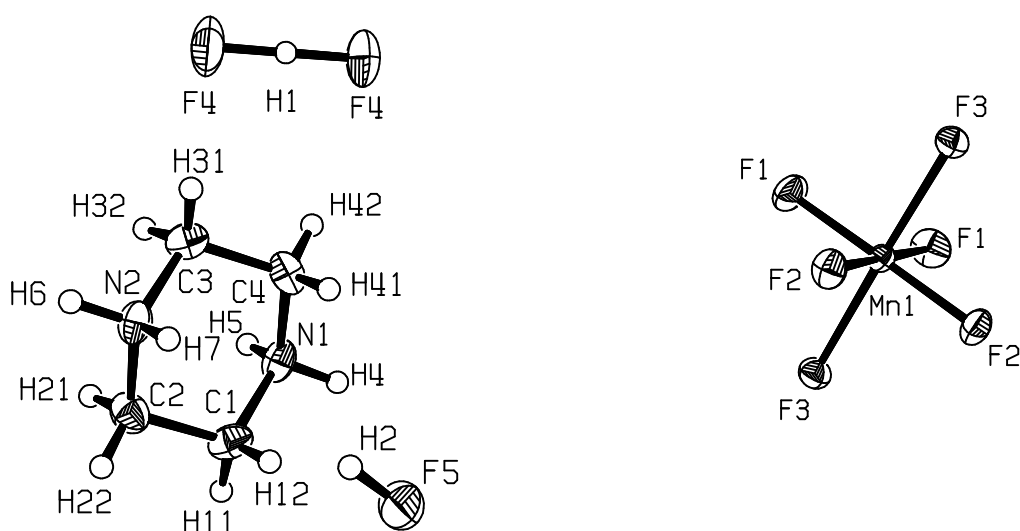
Beschreibung der Kristallstruktur

Die Titelverbindung gehört zu den Inselstrukturen mit isolierten MnF₆³⁻-Anionen. Dieses Anion trifft man nicht nur bei Fluoromanganaten(III) mit organischen Gegenionen an (Bsp. (N-MpipzH₂)₂[MnF₆](HF₂)·H₂O [46]), sondern häufiger bei Kryolithen A₃MnF₆ und Elpasolithen A₂A'MnF₆ (Bsp. Na₃MnF₆ [32], Cs₂NaMnF₆ [33]).

In /S7/ liegt der seltene Fall vor, daß Hydrogendifluoridanionen und Fluorwasserstoff in ein und derselben Struktur vorhanden sind. In der Elementarzelle liegen 4 Formeleinheiten vor. Alle Atome, bis auf Mn1 und H1, liegen auf der allgemeinen achtzähligen Lage. Das Manganatom Mn1 und der zum HF₂⁻-Ion gehörende Wasserstoff belegen die spezielle vierzählige Lage xx0 auf der 2-zähligen Achse. Mit 18.3 % ist das MnF₆-Oktaeder stark

verzerrt. Die lange Mn–F3-Bindung ist mit 217.6(1) pm ähnlich geschwächt wie in (N-MpipzH₂)₂[MnF₆]·(HF₂)·H₂O mit <216.2 pm>. Von vergleichbarer Größe sind auch die kurzen Mn–F-Bindungen, so daß die 17.5 %ige Verzerrung für (N-MpipzH₂)₂[MnF₆]·(HF₂)·H₂O nur geringfügig kleiner ist. Die im Vergleich zu den Alkalihexafluoromanganaten(III) sehr viel größere Verzerrung erklärt sich durch das Angreifen besonders starker H-Brücken an den F-Liganden der gestreckten F–Mn–F-Achsen.

Abb. 21: Asymmetrische Einheit von (pipzH₂)₂[MnF₆](HF₂)·2HF



Das zentrosymmetrische HF₂[–]-Ion zeigt mit 111.6(1) pm einen deutlich kürzeren H–F-Abstand als in den Alkalihydrogenfluoriden. Noch kürzer ist erwartungsgemäß der H–F-Abstand im Fluorwasserstoff (F5–H2 = 89(3) pm). Über N–H... F-Wasserstoffbrücken (Tab. 18) werden die isolierten Baueinheiten zu einem dreidimensionalen Netz zusammengehalten (Abb. 23). Dabei wechseln in c-Richtung jeweils ein [MnF₆]^{3–}-Anion, ein Piperaziniumkation, eine HF₂[–]-Gruppe, ein weiteres Piperaziniumkation u.s.w. ab, so daß H-Brücken-verknüpfte Ketten entstehen (Abb. 22). Solche abwechselnd um c/4 gegeneinander versetzte Ketten werden in a- und b-Richtung durch weitere N–H... F-Brücken 3-dimensional vernetzt. In den dadurch gebildeten Kanälen entlang [100] liegen übereinandergestapelt die HF-Moleküle. Besonders interessant ist die unsymmetrische starke H-Brücke vom HF zum MnF₆-Oktaeder. Der Donor... Akzeptor-Abstand ist mit 235.4(1) pm nur 12.2 pm länger als der F–F-Abstand im HF₂[–]-Ion. Wäre der Donor... Akzeptor-Abstand kürzer und die Brücke symmetrisch, dann könnte man von isolierten MnF₄(HF₂)₂-Oktaedern sprechen. Eine vergleichende Übersicht zur Problematik HF₂[–]-Ion oder HF-Molekül mit F-Akzeptor wird bei der Beschreibung von (pipzH₂)₂Mn₃F₁₂(H₂O)(HF₂) /S9/ diskutiert.

Die stärkste H-Brücke des Piperaziniumkations wird über H6 zum HF₂[–]-Ion gebildet (N2... F4 = 267.8(1) pm).

Abb. 22: Ausschnitt von $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$ mit H-Brücken Projektion entlang $[010]$

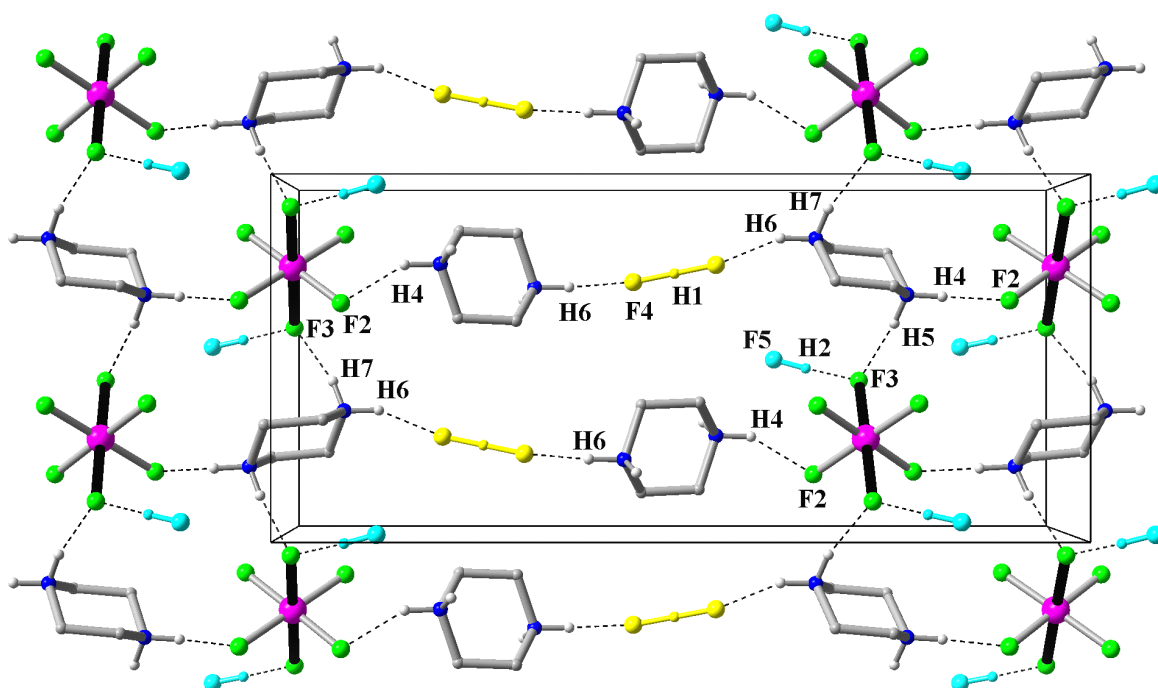
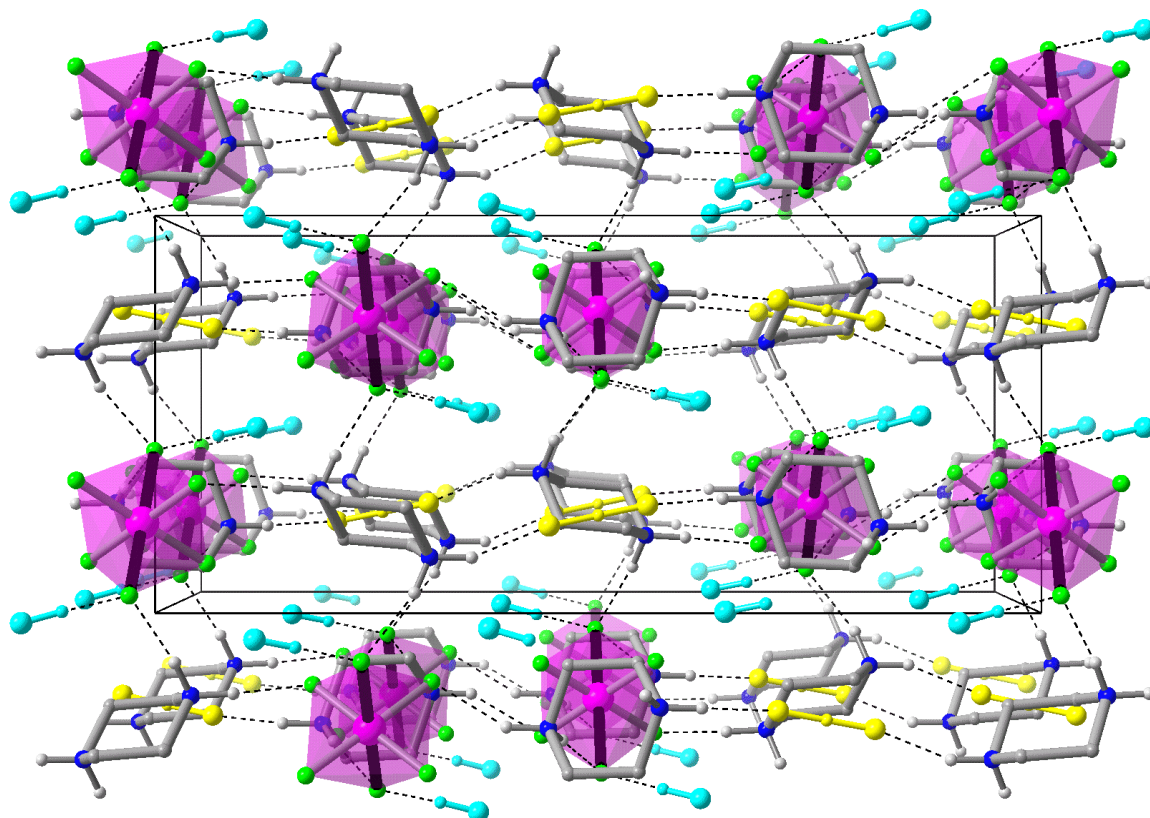


Abb. 23: Elementarzelle mit angrenzenden Bereichen in $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$
Projektion entlang $[100]$



Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für (pipzH₂)₂[MnF₆](HF₂)·2HF

Mn1-Oktaeder		Piperazinium-Ion			
Mn1-F3	217.6(1)	N1-C4	148.6(2)	C2-N2-H7	108.0(13)
Mn1-F2	185.0(1)	N1-C1	148.8(2)	C3-N2-H7	111.0(13)
Mn1-F1	182.9(1)	N1-H4	92(2)	H6-N2-H7	110.0(16)
		N1-H5	87.6(18)	N1-C1-C2	111.32(12)
F1-Mn1-F2 ^a	179.30(4)	N2-C2	148.9(2)	N1-C1-H11	106.3(12)
F1 ^a -Mn1-F2	179.30(4)	N2-C3	149.4(2)	C2-C1-H11	107.7(12)
F3-Mn1-F3 ^a	177.41(4)	N2-H6	90.9(17)	N1-C1-H12	108.3(12)
F1 ^a -Mn1-F1	91.77(6)	N2-H7	89(2)	C2-C1-H12	109.6(12)
F1-Mn1-F3	91.11(4)	C1-C2	150.6(2)	H11-C1-H12	113.6(16)
F1 ^a -Mn1-F3 ^a	91.11(4)	C1-H11	97(2)	N2-C2-C1	110.80(13)
F1 ^a -Mn1-F3	90.70(4)	C1-H12	92(2)	N2-C2-H21	108.1(11)
F1-Mn1-F3 ^a	90.69(4)	C2-H21	99(2)	C1-C2-H21	108.5(11)
F2 ^a -Mn1-F2	90.62(5)	C2-H22	96(2)	N2-C2-H22	108.0(12)
F2 ^a -Mn1-F3	89.27(4)	C3-C4	151.1(2)	C1-C2-H22	108.4(10)
F2-Mn1-F3 ^a	89.27(4)	C3-H31	93(2)	H21-C2-H22	113.1(16)
F2-Mn1-F3	88.91(4)	C3-H32	101(2)	N2-C3-C4	110.85(12)
F2 ^a -Mn1-F3 ^a	88.91(4)	C4-H41	94.3(19)	N2-C3-H31	103.6(14)
F1 ^a -Mn1-F2 ^a	88.81(4)	C4-H42	94(2)	C4-C3-H31	111.4(11)
F1-Mn1-F2	88.81(4)	C4-N1-C1	111.34(11)	N2-C3-H32	105.3(12)
		C4-N1-H4	111.6(13)	C4-C3-H32	109.7(10)
		C1-N1-H4	107.0(13)	H31-C3-H32	115.6(17)
		C4-N1-H5	106.8(12)	N1-C4-C3	110.69(12)
		C1-N1-H5	111.7(12)	N1-C4-H41	106.2(11)
		H4-N1-H5	108.3(17)	C3-C4-H41	110.0(10)
		C2-N2-C3	111.09(11)	N1-C4-H42	106.8(14)
		C2-N2-H6	109.2(12)	C3-C4-H42	108.8(11)
		C3-N2-H6	107.6(12)	H41-C4-H42	114.3(17)
HF-Molekül					
F5-H2	89(3)				
HF₂⁻-Ion					
F4-H1 2x	111.6(1)				
F4-H1-F4	179.5(19)				

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a = y,x,-z+1

 Tab. 18: H-Brücken in (pipzH₂)₂[MnF₆](HF₂)·2HF

 * = HF₂⁻-Ion

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
F4*	H1	F4	223.2(1)	111.6(5)	111.6(5)	180(2)
F5	H2	F3	235.4(1)	89(3)	146(3)	178(3)
N1	H4	F2	276.5(1)	92(2)	193(2)	150(2)
N1	H5	F3	282.2(1)	88(2)	195(2)	172(2)
N2	H6	F4	267.8(1)	91(2)	182(2)	156(2)
N2	H7	F3	288.5(1)	89(2)	202(2)	164(2)

B.1.2.4 (pipzH₂)₃[Mn₄F₁₈(H₂O)]·H₂O /S7/

Strukturbestimmung

Ein weinroter, unregelmäßiger Kristall wurde auf einem IPDS-Flächendetektorsystem der Firma Stoe bei RT mit MoK α -Strahlung vermessen. Bei einem Bildabstand von 50 mm wurde ein 2 θ -Bereich von 6.34 bis 60.60° erreicht. Dabei wurde ein ϕ -Bereich von 0-200° in 1° Schritten im Rotationsmodus vermessen. Pro Bild wurde 3 min belichtet. Die Integration erfolgte mit dynamischen Reflexprofil (13 bis 19 Pixel Durchmesser) bei einem EMS-Wert von 0.012. Anhand von 5000 Reflexen wurden folgende orthorhombischen Gitterparameter verfeinert:

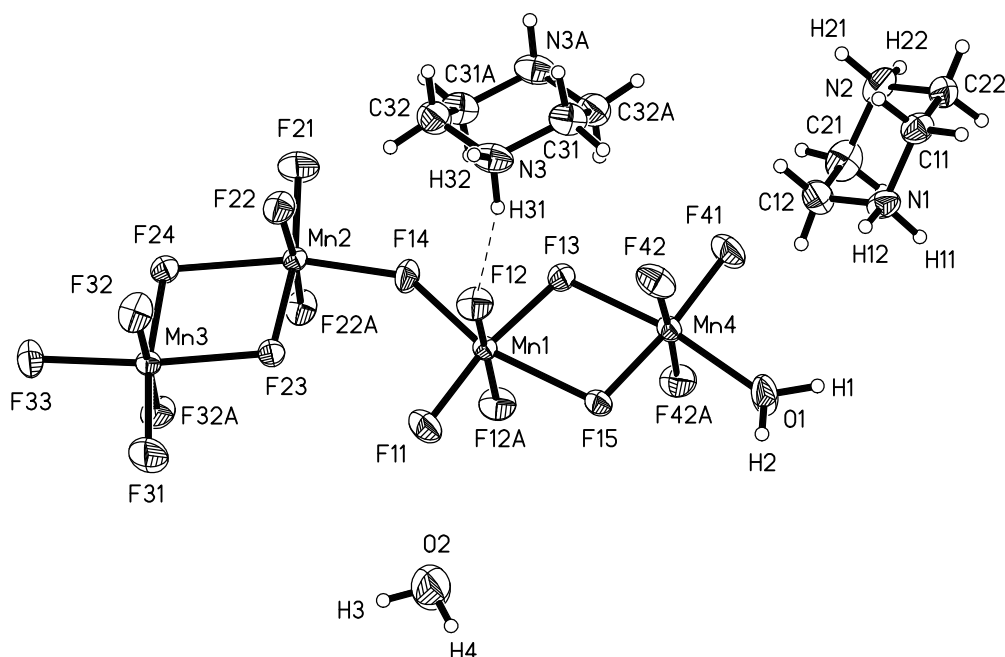
$$a = 2050.8(2) \text{ pm} \quad b = 1253.0(1) \text{ pm} \quad c = 1096.0(1) \text{ pm}.$$

Die vorhandenen Auslöschungsbedingungen und die E-Wert-Statistik ließen auf die Raumgruppe Pnma schließen. Mittels Direkter Methoden konnten die Mn-Atome sowie einige F-Atome gefunden werden. Die restlichen Atome konnten aus Differenz-fouriersynthesen ins Modell übernommen werden. Die H-Atome des Kristallwassers H3 und H4 wurden mit gemeinsamen Auslenkungsfaktoren verfeinert und mit einem Abstand von 85(3) pm an O2 fixiert (Abb. 24). Nach einer Extinktionskorrektur und einer numerischen Absorptionskorrektur wurden folgende R-Werte erhalten:

$$R(I > 2\sigma(I)) = 0.0290 \text{ und } wR_2 = 0.0633.$$

Weitere Angaben zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang in Tab. 61, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren in Tab. 72.

Abb. 24: Tetramereinheit in (pipzH₂)₃[Mn₄F₁₈(H₂O)]·H₂O



Beschreibung der Kristallstruktur

(pipzH₂)₃[Mn₄F₁₈(H₂O)]·H₂O kristallisiert mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Hauptmotiv sind isolierte tetramere Oktaedergruppen, die sich aus zwei Teilfragmenten (kantenverknüpfte, "dimere Oktaeder") zusammensetzen, die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind (Abb. 24). Drei der Oktaeder sind MnF₆-Oktaeder (Mn1 bis Mn3) und ein Oktaeder (Mn4) ist ein MnF₅(H₂O)-Oktaeder. Das Tetramer ist planar, da die Mn-Zentren sowie alle Liganden außer F32, F22, F12 und F42 die spezielle Lage $x \frac{1}{4} z$ (Spiegelebene) einnehmen.

Von den zwei symmetrieunabhängigen Piperaziniumionen liegt eines auf allgemeiner Lage, das zweite auf einem Symmetriezentrum. Zudem befindet sich ein Kristallwassermolekül auf gleicher Höhe mit dem Tetramer ($x \frac{1}{4} z$). Somit wechseln sich parallel zur (010)-Ebene Schichten aus Tetrameren und Kristallwasser mit Schichten aus Piperaziniumionen ab.

Die Verzerrung der Oktaeder durch den Jahn-Teller-Effekt erfolgt in den verbrückenden Achsen F14–Mn1–F15, F14–Mn2–F24 und den jeweils dazu parallel stehenden Achsen F13–Mn4–O1, F23–Mn3–F33 (Tab. 20). Somit ist die Jahn-Teller-Ordnung innerhalb des Tetramers ferrodistoritiv, zum Nachbar-Tetrameren in a-Richtung jedoch antiferrodistoritiv (Abb. 26). Daß innerhalb des dimeren Teilfragmentes parallel stehende Achsen gestreckt werden, wurde bisher bei allen Mn(III)-Verbindungen mit solchen Teilfragmenten (kantenverknüpfte Oktaeder) beobachtet. Die Verbrückung der dimeren Teilfragmente ist mit Mn(1,2)–F14 <203.85 pm> vergleichsweise kurz. Dies ist offenbar der Grund dafür, daß die trans-ständigen Mn–F-Bindungen um so mehr geschwächt sind. So zählt die äußerst schwache Mn1–F15-Bindung mit 233.9(2) pm zu den längsten Mn(III)–F-Bindungen überhaupt. Im Mittel resultiert für die Achse F14–Mn1–F15 wieder mit 219 pm eine "normale" Streckung. Daß eine solche Bindung allgemein sehr schwach ist, wird aus dem Vergleich von /S7/ mit /S8/ und anderen Verbindungen deutlich, der bei der Beschreibung von /S8/ erfolgen soll.

Während Mn1 und Mn2 eine ähnliche Oktaedergeometrie haben, sind die Geometrien der endständigen Oktaeder um Mn3 und Mn4 aufgrund der unterschiedlichen Liganden nicht ähnlich. Erstaunlicherweise ist das Mn3-Oktaeder, trotz einheitlicher Umgebung (alles F-Liganden), stark unsymmetrisch gestreckt. Dagegen ist das Mn4-Oktaeder mit gemischten Liganden weniger unsymmetrisch gestreckt.

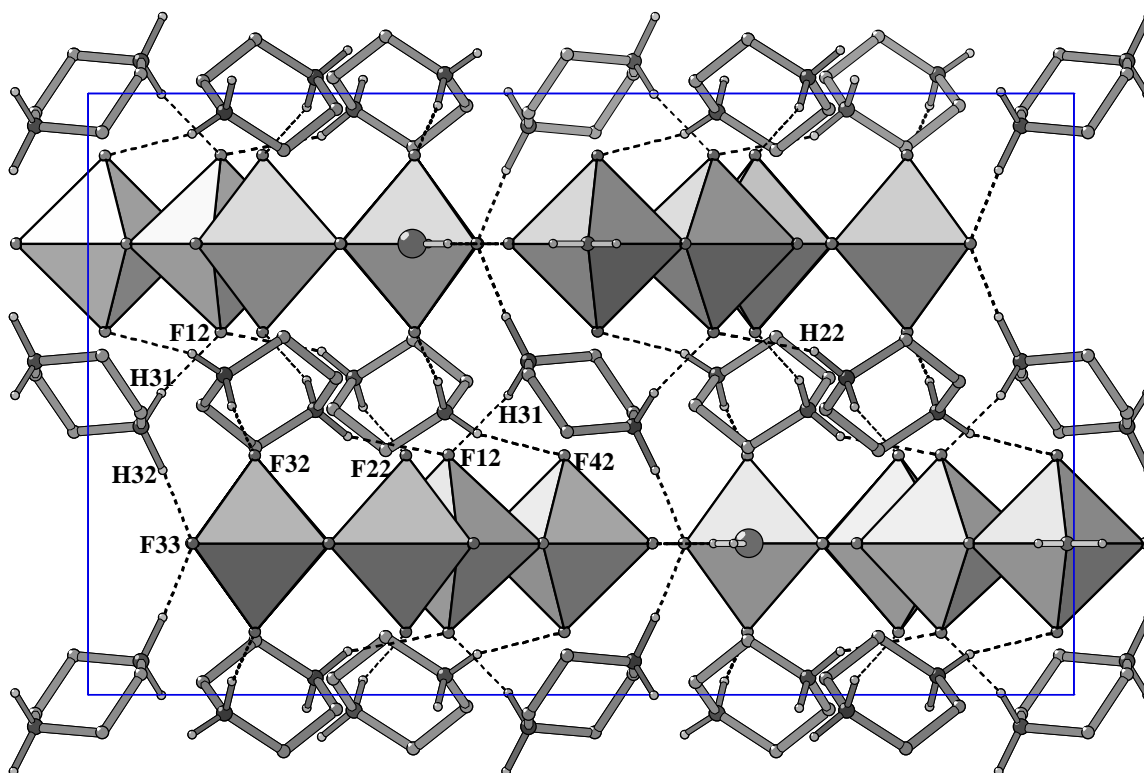
Allen 4 Oktaedern gemeinsam ist der annähernd gleich große Mn–F-Abstand senkrecht zur Verbrückungsebene mit <184.0 pm>. Ebenso sind die jeweils entsprechenden F–Mn–F-Brückenwinkel der beiden dimeren Teilfragmente fast identisch und liegen in der Größenordnung von Verbindungen mit kantenverknüpften Oktaedern (siehe /S8/).

Interessant ist, trotz der kurzen Mn(1,2)–F14-Bindungen, der mit 145.05(9)° relativ kleine Brückenwinkel Mn1–F14–Mn2. Ursache hierfür könnte die Verbrückung innerhalb des

Tetramers von F12 nach F32 über H-Brücken des ersten Piperaziniumkations sein (Abb. 27). Alle weiteren H-Brücken der Piperaziniumkationen verbrücken die Tetrameren-schichten untereinander (Tab. 19, Abb. 25)

Besonders interessant ist hier die dreifache Akzeptorfunktion von F33 (2x H32 und H4), das dadurch eine verzerrt tetraedrische Koordination ausbildet.

Abb. 25: Schichtfolge in $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Parallelprojektion entlang [001])



Tab. 19: H-Brücken in $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D–H [pm]	H... A [pm]	D–H... A [°]
O1	H1	F31	262.5(3)	94(4)	170(4)	165(4)
O1	H2	F21	260.9(3)	78(4)	183(4)	175(4)
O2	H3	F41	274.4(4)	87(5)	190(6)	164(6)
O2	H4	F33	276.2(4)	87(4)	190(4)	170(6)
N1	H11	F32	269.3(2)	93(3)	177(3)	170(3)
N1	H12	F42	280.7(2)	85(4)	198(3)	161(4)
N2	H21	F22	274.0(2)	92(4)	185(3)	161(3)
N2	H22	F12	295.2(3)	90(3)	214(3)	150(3)
N3	H31	F12	272.4(3)	92(4)	183(3)	161(3)
N3	H32	F33 2x	269.8(2)	104(5)	166(5)	176(4)

Abb. 26: Anionen-Kristallwasser-Schicht in $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

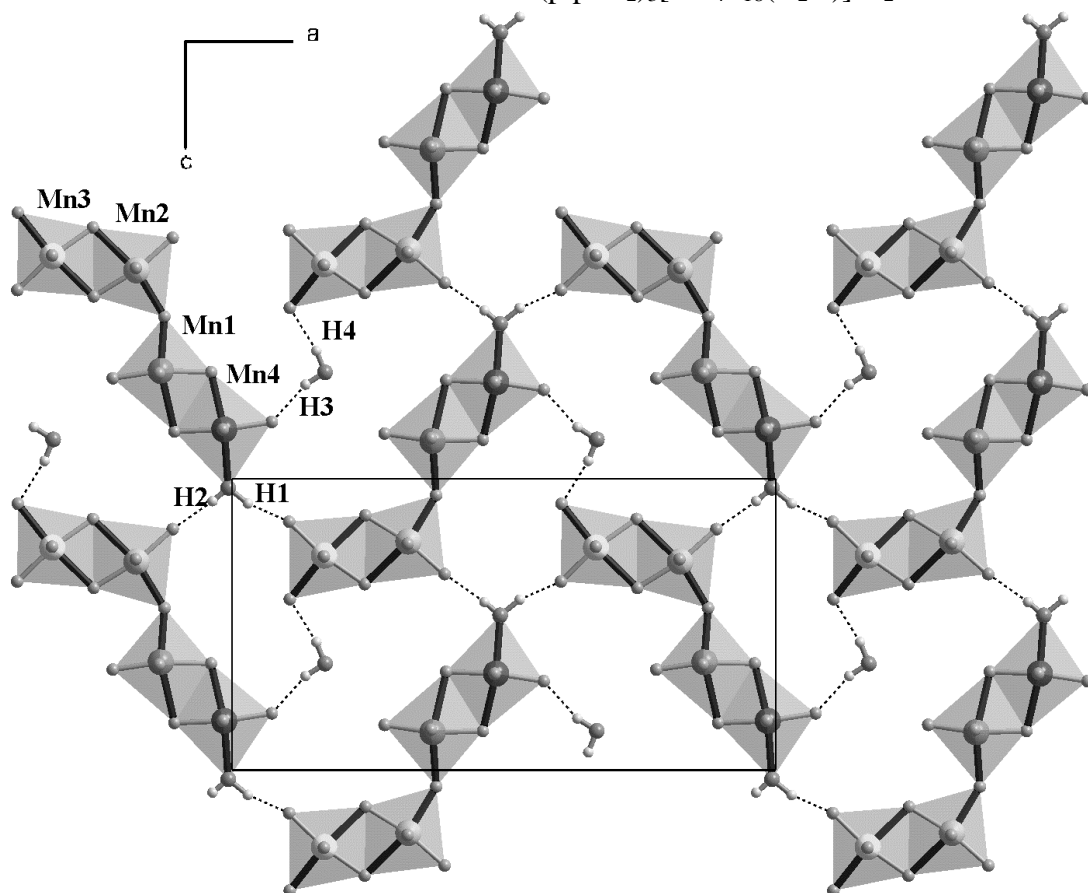
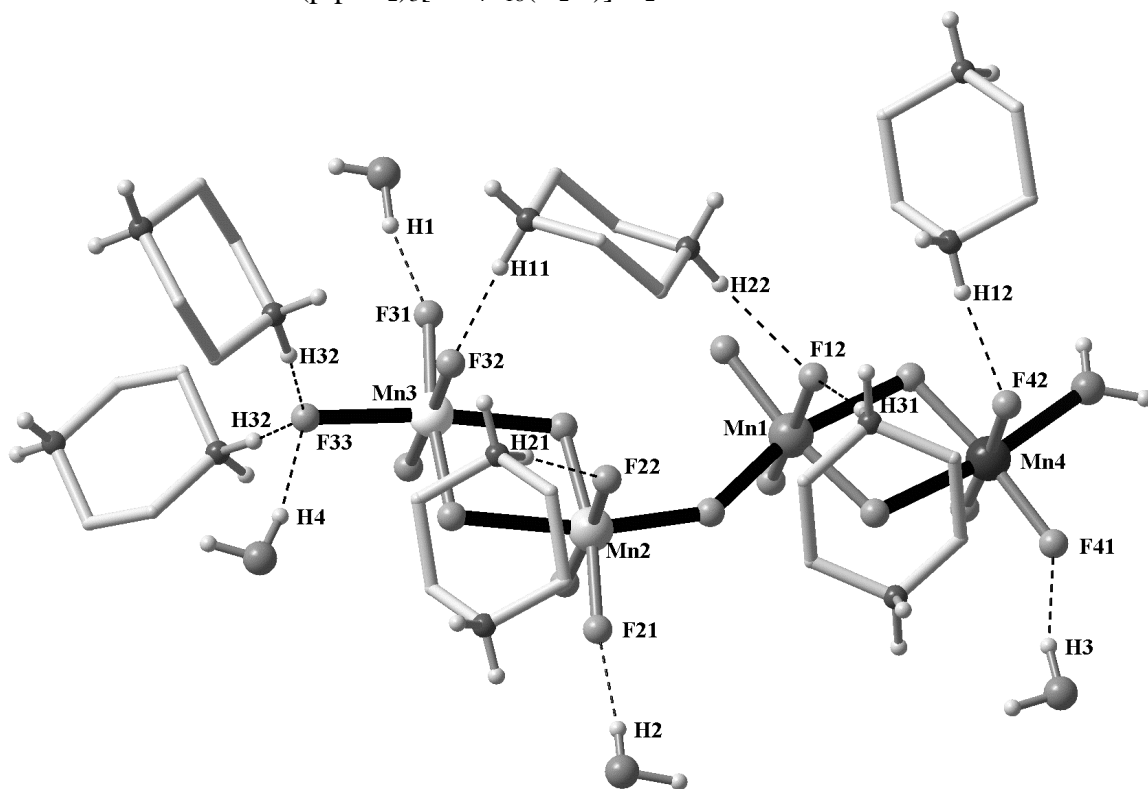


Abb. 27: H-Brücken in $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$



Tab. 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für (pipzH₂)₃[Mn₄F₁₈(H₂O)]·H₂O

Mn1-Umgebung		Mn2-Umgebung		Mn3-Umgebung	
Mn1-F15	233.9(2)	Mn2-F24	229.7(2)	Mn3 F23	217.5(2)
Mn1-F14	204.4(2)	Mn2-F14	203.3(2)	Mn3-F33	209.2(2)
Mn1-F13	189.6(2)	Mn2-F23	189.1(2)	Mn3- F24	187.2(2)
Mn1-F12 2x	184.8(1)	Mn2-F22 2x	184.0(1)	Mn3-F32 2x	183.9(1)
Mn1-F11	183.0(2)	Mn2-F21	183.4(2)	Mn3-F31	183.4(2)
F12 ^a -Mn1-F12	172.58(9)	F22-Mn2-F22 ^a	174.25(9)	F32-Mn3-F32 ^a	178.03(9)
F11-Mn1-F13	169.76(8)	F21-Mn2-F23	169.39(9)	F33-Mn3-F23	172.36(7)
F14-Mn1-F15	163.32(6)	F14-Mn2-F24	165.41(7)	F31-Mn3-F24	171.00(9)
F11-Mn1-F14	102.62(8)	F21-Mn2-F14	100.82(9)	F31-Mn3-F33	95.75(9)
F11-Mn1-F15	94.06(8)	F21-Mn2-F24	93.77(8)	F24-Mn3-F33	93.25(8)
F12-Mn1-F14 2x	93.14(4)	F22-Mn2-F14 2x	92.81(4)	F31-Mn3-F23	91.89(9)
F12-Mn1-F13 2x	92.10(5)	F22-Mn2-F23 2x	90.60(4)	F32-Mn3-F23 2x	90.85(5)
F13-Mn1-F14	87.62(7)	F23-Mn2-F14	89.79(7)	F31-Mn3-F32 2x	90.46(5)
F12-Mn1-F15 2x	87.56(5)	F21-Mn2-F22 2x	88.89(4)	F32-Mn3-F24 2x	89.68(5)
F11-Mn1-F12 2x	87.39(5)	F22-Mn2-F24 2x	87.43(4)	F32-Mn3-F33 2x	89.09(5)
F13-Mn1-F15	75.70(6)	F23-Mn2-F24	75.61(7)	F24-Mn3-F23	79.11(7)
Mn4-Umgebung					
Mn4-F13	221.8(2)	F42-Mn4-F42 ^a	176.42(9)	F15-Mn4-O1	91.73(9)
Mn4-O1	219.8(3)	F41-Mn4-F15	173.23(9)	F42-Mn4-O1 2x	90.19(5)
Mn4-F15	188.0(2)	O1-Mn4-F13	170.85(8)	F42-Mn4-F13 x	89.52(5)
Mn4-F42 2x	183.3(1)	F41-Mn4-O1	95.04(10)	F42-Mn4-F15 2x	88.22(4)
Mn4-F41	181.5(2)	F41-Mn4-F13	94.12(8)	F15-Mn4-F13	79.12(7)
O1-H1	94(4)	F41-Mn4-F42 2x	91.75(4)	H1-O1-H2	101(4)
O1-H2	78(5)				
Brückenwinkel			Kristallwasser		
Mn1-F13-Mn4	104.56(7)	Mn2-F23-Mn3	104.59(8)	O2-H3	86(2)
Mn1-F15-Mn4	100.62(7)	Mn2-F24-Mn3	100.68(8)	O2-H4	86(2)
Mn1-F14-Mn2	145.05(9)			H3-O2-H4	101(6)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a = x,-y+1/2,z

b = -x+1,-y,-z+2

B.1.2.5 (pipzH₂)₂Mn₃F₁₂(H₂O)(HF₂) /S8/

Strukturbestimmung

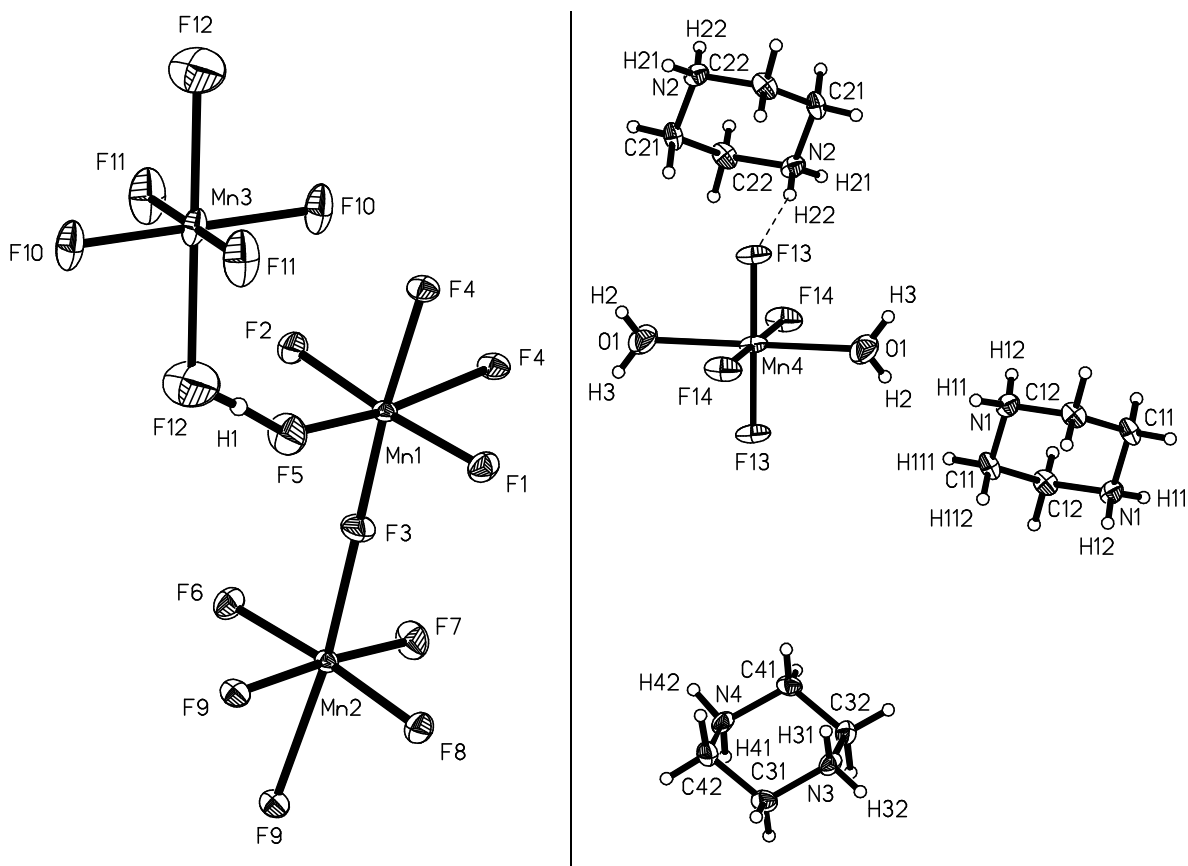
Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein brauner unregelmäßiger Einkristall auf einem Flächendetektorsystem (IPDS) der Firma Stoe mit Mo-Röhre vermessen. Die Messung erfolgte bei RT mit einem Bildabstand von 50 mm (5.20 bis 60.60° 2θ). Der φ-Bereich von 0 bis 250° wurde in 1°-Schritten vermessen mit einer Belichtungszeit von 0.8 min pro Bild. Anhand von 5000 Reflexen wurde eine triklinische Zelle mit folgenden Parametern verfeinert: a = 901.6(1) pm b = 913.1(1) pm c = 1308.9(1) pm

$$\alpha = 70.024(6)^\circ. \quad \beta = 75.229(6)^\circ. \quad \gamma = 78.887(6)^\circ.$$

Zur Integration wurde ein dynamisches Reflexprofil von 11 bis 25 Pixel Durchmesser gewählt. Der EMS-Wert betrug dabei 0.010.

Zur Strukturlösung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ wurden die Direkten Methoden verwendet, wobei die Mn-Positionen sowie die Koordinaten einiger Liganden gefunden wurden. Nach anschließenden Verfeinerungen gegen die F_o^2 -Daten konnten die restlichen Atome aus den Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die Reflexe 0 -1 4 und 9 7 4 wurden wegen offensichtlichen systematischen Fehlern eliminiert. Unter Berücksichtigung einer numerischen Absorptionskorrektur konnten abschließend folgende R-Werte erreicht werden: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0258$ und $wR_2 = 0.0580$. Abb. 28 zeigt die gefundenen Bauelemente der asymmetrischen Einheit von $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden sie getrennt dargestellt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang in Tab. 61. Die Atomkoordinaten mit Auslenkungsparametern sind in Tab. 73 aufgelistet.

Abb. 28: Strukturelemente in $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$



Beschreibung der Kristallstruktur

Die Titelverbindung kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form einer Schichtstruktur.

Vier symmetrieunabhängige Mn-Atome bilden mit ihren Liganden die Anionenschicht in der (110)-Ebene aus. Zwei der Mn-Atome liegen auf Inversionszentren (Mn3 in 000 und Mn4 in 00½). In den Schichten befinden sich Ketten, die aus abwechselnd über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpften MnF₆-Oktaedern (Mn1 und Mn2) bestehen (Abb. 29). Diese parallel zur c-Achse ausgerichteten Ketten enthalten als Strukturmotiv das bei /S7/ beschriebene Tetramer.

Die Verknüpfung der Ketten zu einer Schicht erfolgt auf zwei Arten. Zum einen direkt durch Mn3 über ein HF₂⁻-Ion (F12–H1–F5) und zum anderen indirekt über H-Brücken des isolierten [MnF₄(H₂O)₂]⁻-Ions (Mn4).

Analog zu /S7/ ist die Anordnung der langen Oktaederachsen innerhalb eines "Dimers" (zwei kantenverknüpfte Oktaeder) parallel. Aber im Unterschied zu /S7/ stehen die langen Achsen benachbarter Dimere der Titelverbindung senkrecht zueinander. Dieser wesentliche Unterschied macht sich in den unterschiedlichen Oktaedergeometrien bemerkbar. So fällt als erstes die mit 179.15(11)° fast lineare Verbrückung zwischen den Dimeren (Mn1–F3–Mn2) auf. Der entsprechende Brückenwinkel beträgt bei /S7/ nur 145.05(9)°. Die prozentuale Jahn-Teller-Streckung der Ketten-MnF₆-Oktaeder ist ähnlich groß wie in /S7/, aber die Verzerrung ist nicht so asymmetrisch. Die folgende Übersicht vergleicht die entsprechenden Geometrien: (Werte der gestreckten Bindungen fett gezeichnet)

Tab. 21: Vergleich der Ketten-MnF₆-Oktaeder von /S8/ mit den Oktaedern von /S7/

	Mn1 /S8/	Mn2 /S8/	Mn1 /S7/	Mn2 /S7/	Mn3 /S7/	Mn4 /S7/
Streckung [%]	15.9	17.8	18.1	16.9	15.6	20.0
eckenverknüpfte					-	-
Bindungen [pm]	186.1(1) F3	213.7(1) F3	204.4(2) F14	203.3(2) F14	-	-
kantenverknüpfte	219.5(1) F4	220.3(1) F9	233.9(2) F15	229.7(2) F24	217.5(2) F23	221.8(2) F13
Bindungen [pm]	189.8(1) F4	188.9(1) F9	189.6(2) F13	189.1(2) F23	187.2(2) F24	188.0(2) F15
terminale	208.8(1) F5	183.3(2) F8	184.8(1) F12	184.0(1) F22	209.2(2) F33	219.8(3) O1
Bindungen [pm]	182.3(2) F2	182.9(1) F7	184.8(1) F12	184.0(1) F22	183.9(1) F32	183.3(1) F42
	181.1(2) F1	181.7(2) F6	183.0(2) F11	183.4(2) F21	183.9(1) F32	183.3(1) F42
					183.4(2) F31	181.5(2) F41
Winkel: lange	170.87(5)	168.29(4)	163.32(6)	165.41(7)	172.36(7)	170.85(8)
mittlere	172.44(5)	174.86(6)	169.76(8)	169.39(9)	171.00(9)	173.23(9)
kurze Achse	175.16(6)	175.51(6)	172.58(9)	174.25(9)	178.03(9)	176.42(9)

Das isolierte $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Ion (Mn^{4+}) zeigt erwartungsgemäß die Jahn-Teller-bedingte Streckung in der Wasser–Mn–Wasser-Achse. Der Mn4–O1-Abstand gehört mit 228.4(2) pm zu den größten seiner Art. Da außerdem die Mn–F-Bindungen mit $<183.45 \text{ pm}>$ relativ kurz sind ist die Oktaederstreckung mit 24.5 % eine der stärksten, die von Mn(III) bisher bekannt sind.

Das verbrückend wirkende HF_2^- -Ion der Titelverbindung ist im Unterschied zum HF_2^- -Ion in /S7/ asymmetrisch. Aus diesem Grund könnte man es vielleicht auch als HF-Molekül mit sehr starker H-Brücke zum F^- -Ion bezeichnen. Dagegen spricht aber die mit 226.2(2) pm sehr kurze F12-F5-Distanz. Wahrscheinlich sind die Grenzen der Definitionen zwischen HF_2^- -Ionen und HF-Molekülen mit starken F^- -Akzeptoren fließend. Aus den folgenden Beispielen kann man aber entnehmen, daß bei HF_2^- -Ionen der F–F-Akzeptorabstand unter 230 pm liegt.

A = HF_2^- -Ion B = HF (mit F^- -Akzeptor)			F–H [pm]	H...F [pm]	F–F [pm]	F–H...F [°]
$(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$	/S9/	A	99(5)	128(5)	226.2(2)	170(6)
$(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$	/S7/	A	111.6(5)	111.6(5)	223.2(1)	180(2)
$(\text{N-MpipzH}_2)_2[\text{MnF}_6] \cdot (\text{HF}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	[46]	A	101(4)	124(5)	224.4(2)	171(5)
KHF_2	[34]	A	114	114	227.7	180
$(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$	/S7/	B	89(3)	146(3)	235.4(1)	178(3)
$\text{pyH[F]} \cdot \text{HF}$ (-110 °C)	[35]	B	99(4)	135(4)	234 (3)	179(4)

Die Piperaziniumkationen bilden ein umfangreiches H-Brückensystem zur Anionenschicht aus (Abb. 30). Insgesamt gibt es 14 verschiedene Brücken mit einem Donor-Akzeptor-Abstand unter 300 pm. In Tab. 23, Abb. 30 und Abb. 31 sind deshalb nur H-Brücken mit einem H...Akzeptor-Abstand kleiner als 221 pm berücksichtigt.

Die Kationen ordnen sich zum einen parallel zur Anionenschicht (erstes {N1} und zweites {N2} Piperaziniumkation) und zum anderen senkrecht dazu (drittes {N3/N4} Kation) an. Diese Anordnung erfolgt in Reihen parallel zu den Doppelketten und "isolierten" Oktaedern. Dadurch sind die Oktaederdoppelketten und die Reihen isolierter Oktaeder zueinander gekippt (in Richtung der senkrecht stehenden Kationen).

Abb. 29: Anionenschicht in $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$

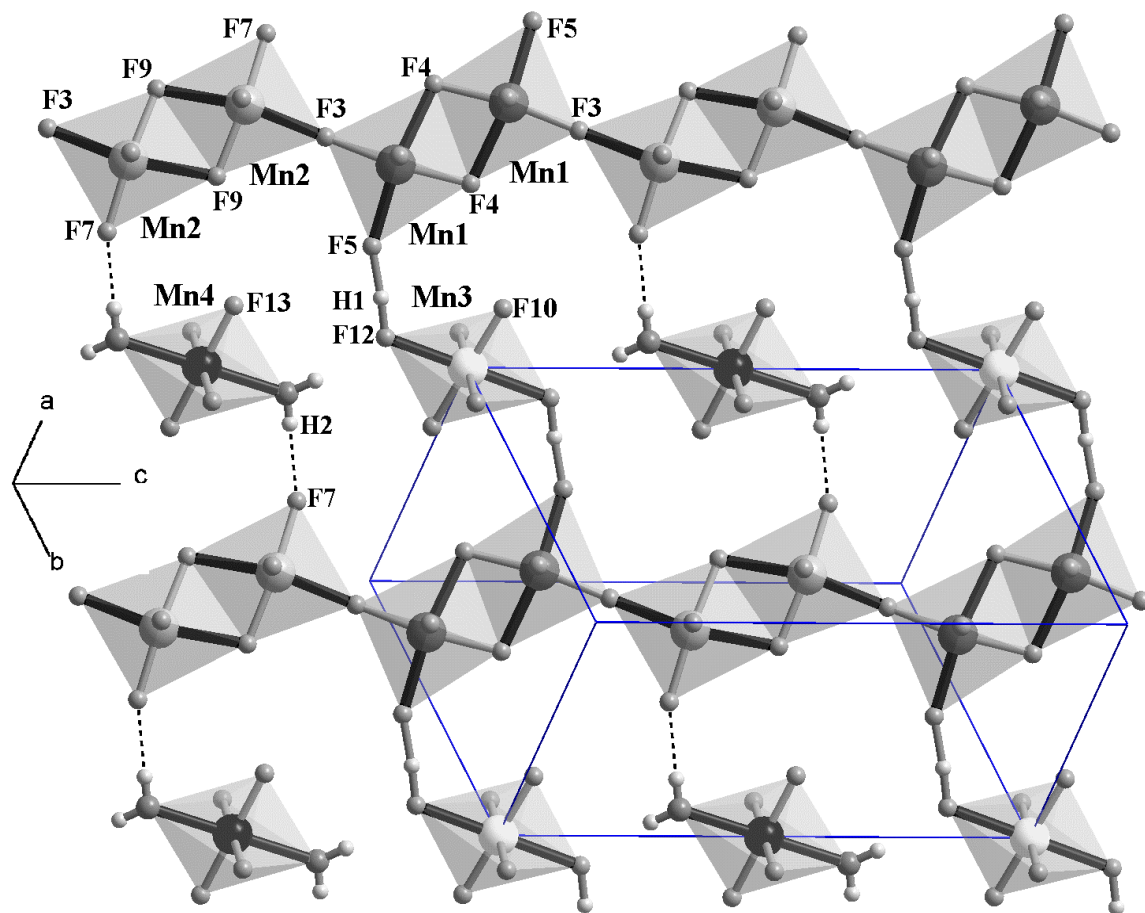
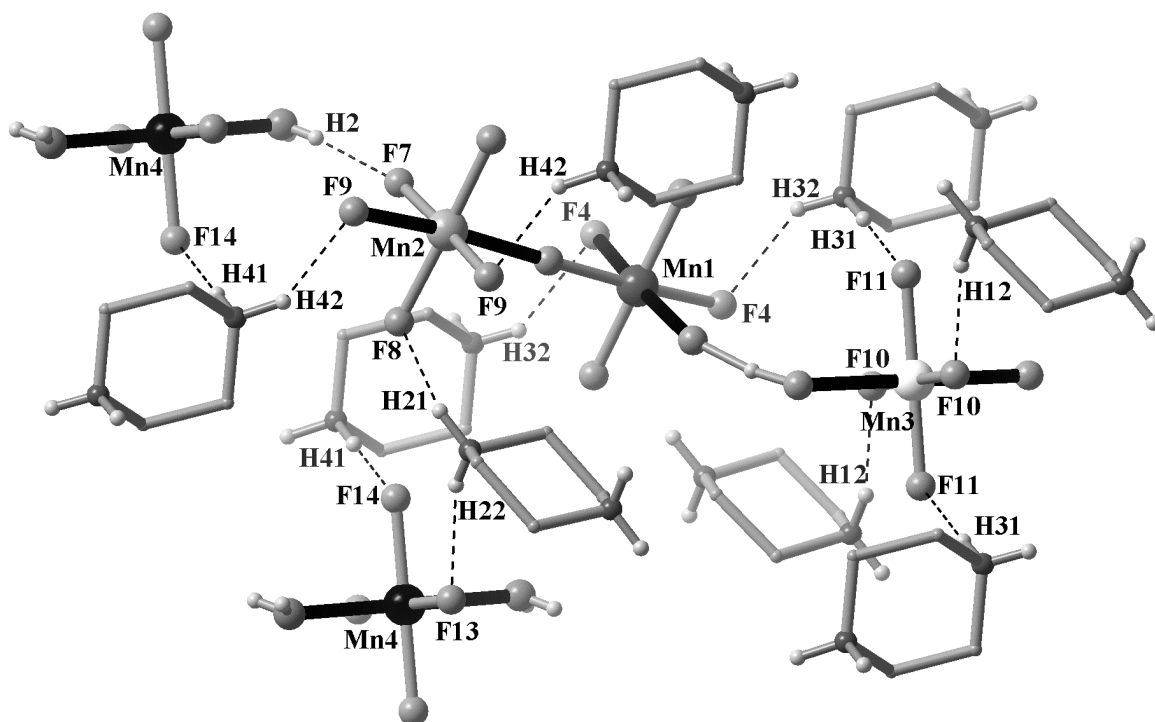


Abb. 30: H-Brücken in $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$



Tab. 22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für (pipzH₂)₂Mn₃F₁₂(H₂O)(HF₂)

Mn1-Umgebung		Mn2-Umgebung		Mn3-Umgebung	
Mn1-F4	219.5(1)	Mn2-F9 ^b	220.3(1)	Mn3-F12 2x	224.0(2)
Mn1-F5	208.8(1)	Mn2-F3	213.7(1)	Mn3-F11 2x	183.3(2)
Mn1-F4 ^a	189.8(1)	Mn2-F9	188.9(1)	Mn3-F10 2x	182.2(1)
Mn1-F3	186.1(1)	Mn2-F8	183.3(2)		
Mn1-F2	182.3(2)	Mn2-F7	182.9(1)		
Mn1-F1	181.1(2)	Mn2-F6	181.7(2)		
F1-Mn1-F2	175.16(6)	F6-Mn2-F8	175.51(6)	F11-Mn3-F11 ^c	180.0
F3-Mn1-F4 ^a	172.44(5)	F7-Mn2-F9	174.86(6)	F12-Mn3-F12 ^c	180.0
F5-Mn1-F4	170.87(5)	F3-Mn2-F9 ^b	168.29(4)	F10 ^c -Mn3-F10	180.0
F3-Mn1-F5	95.17(6)	F7-Mn2-F9 ^b	96.63(5)	F10-Mn3-F12 2x	93.92(6)
F3-Mn1-F4	93.92(5)	F7-Mn2-F3	95.06(5)	F10-Mn3-F11 2x	91.03(6)
F4 ^a -Mn1-F5	92.39(5)	F8-Mn2-F3	92.61(6)	F11-Mn3-F12 2x	91.02(8)
F1-Mn1-F5	92.21(6)	F6-Mn2-F7	91.37(6)	F11-Mn3-F12 2x	88.98(8)
F2-Mn1-F5	91.75(6)	F6-Mn2-F3	91.02(6)	F10-Mn3-F11 2x	88.97(6)
F2-Mn1-F3	91.70(7)	F7-Mn2-F8	90.95(6)	F10-Mn3-F12 2x	86.08(6)
F1-Mn1-F3	90.71(7)	F9-Mn2-F3	90.09(5)		
F1-Mn1-F4 ^a	89.17(6)	F6-Mn2-F9 ^b	89.38(5)	Mn-Mn-Abstände	
F2-Mn1-F4	88.84(5)	F8-Mn2-F9	88.83(5)	Mn1-Mn1 ^a	317.4(1)
F2-Mn1-F4 ^a	87.89(6)	F6-Mn2-F9	88.51(5)	Mn2-Mn2 ^b	318.1(1)
F1-Mn1-F4	86.82(5)	F8-Mn2-F9 ^b	86.53(5)		
F4 ^a -Mn1-F4	78.52(4)	F9-Mn2-F9 ^b	78.23(4)	Brückenwinkel	
				Mn1-F3-Mn2	179.15(11)
Mn4-Umgebung				Mn1 ^a -F4-Mn1	101.48(4)
Mn4-O1 2x	228.4(2)	F13-Mn4-F13 ^d	180.0	Mn2-F9-Mn2 ^b	101.77(4)
Mn4-F14 2x	184.6(2)	O1-Mn4-O1 ^d	180.0		
Mn4-F13 2x	182.3(1)	F14 ^d -Mn4-F14	180.0	HF₂-Geometrie	
O1-H3	81(3)	F13-Mn4-O1 2x	92.67(7)	F12-H1	99(5)
O1-H2	75(3)	F13-Mn4-F14 2x	91.08(6)	F5-H1	128(5)
Mn4-O1-H3	126(2)	F14-Mn4-O1 2x	90.34(7)	F12... F5	226.2(2)
Mn4-O1-H2	115(2)	F14-Mn4-O1 2x	89.66(7)	F12-H1-F5	170(6)
H2-O1-H3	109(3)	F13-Mn4-F14 2x	88.92(6)	Mn3-F12-H1	118(3)
		F13-Mn4-O1 2x	87.33(7)	Mn1-F5-H1	153(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

a = -x+1,-y+1,-z

b = -x+1,-y+1,-z+1

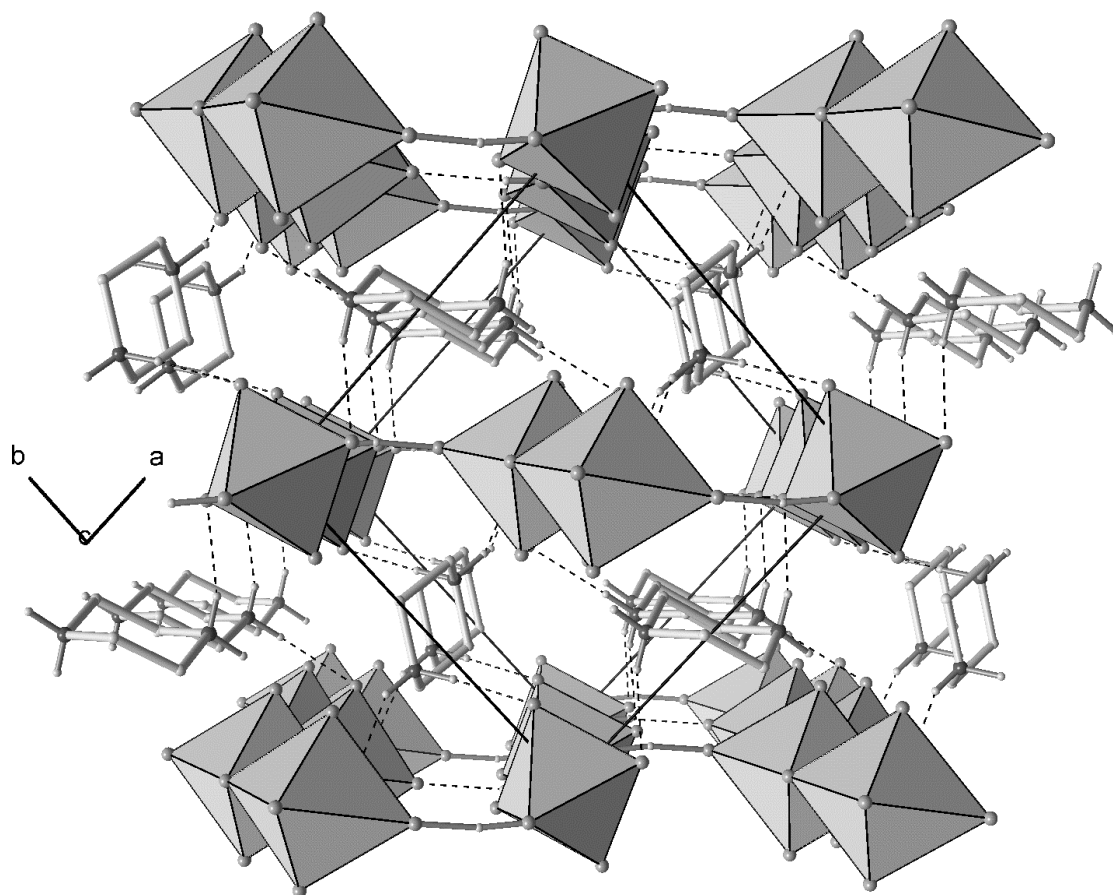
c = -x+2,-y,-z

x,-y,-z+1

Tab. 23: H-Brücken in (pipzH₂)₂Mn₃F₁₂(H₂O)(HF₂)

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
O1	H2	F7	265.4(2)	75(3)	191(4)	174(4)
N1	H12	F10	277.9(3)	78(3)	202(3)	162(3)
N2	H21	F8	287.6(3)	87(4)	207(3)	154(2)
N2	H22	F13	278.3(3)	72(4)	209(4)	161(4)
N3	H31	F11	271.5(2)	89(3)	183(3)	174(3)
N3	H32	F4	291.7(2)	83(3)	220(4)	144(3)
N4	H41	F14	271.4(2)	93(3)	179(3)	172(3)
N4	H42	F9	294.7(2)	90(3)	216(4)	147(3)

Abb. 31: Stapelung der Schichten in $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$ (Blickrichtung [001])



B.1.2.6 $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$ /S9/

Strukturbestimmung

Ein dunkelbrauner Einkristall des Fluoromanganats /S9/ wurde auf einem Flächendetektor-System IPDS der Firma Stoe bei -83°C mit MoK_α -Strahlung vermessen. Für die Datensammlung wurde ein Bildabstand von 50 mm gewählt (5.26 bis $60.78^\circ 2\theta$). Im Rotationsmodus wurde ein φ -Bereich von 0 bis 199.5° in 1.5° Schritten gemessen. Die Datenreduktion (Integration) erfolgte mit variablem Reflexprofil (11-25 Pixel) und einer effektiven Mosaikbreite von 0.012. Mit Hilfe von 5000 Reflexen wurde folgende primitive, monokline Elementarzelle verfeinert:

$$a = 1327.5(1) \text{ pm}, \quad b = 1040.0(1) \text{ pm} \quad c = 1492.8(1) \text{ pm} \quad \beta = 112.337(8)^\circ.$$

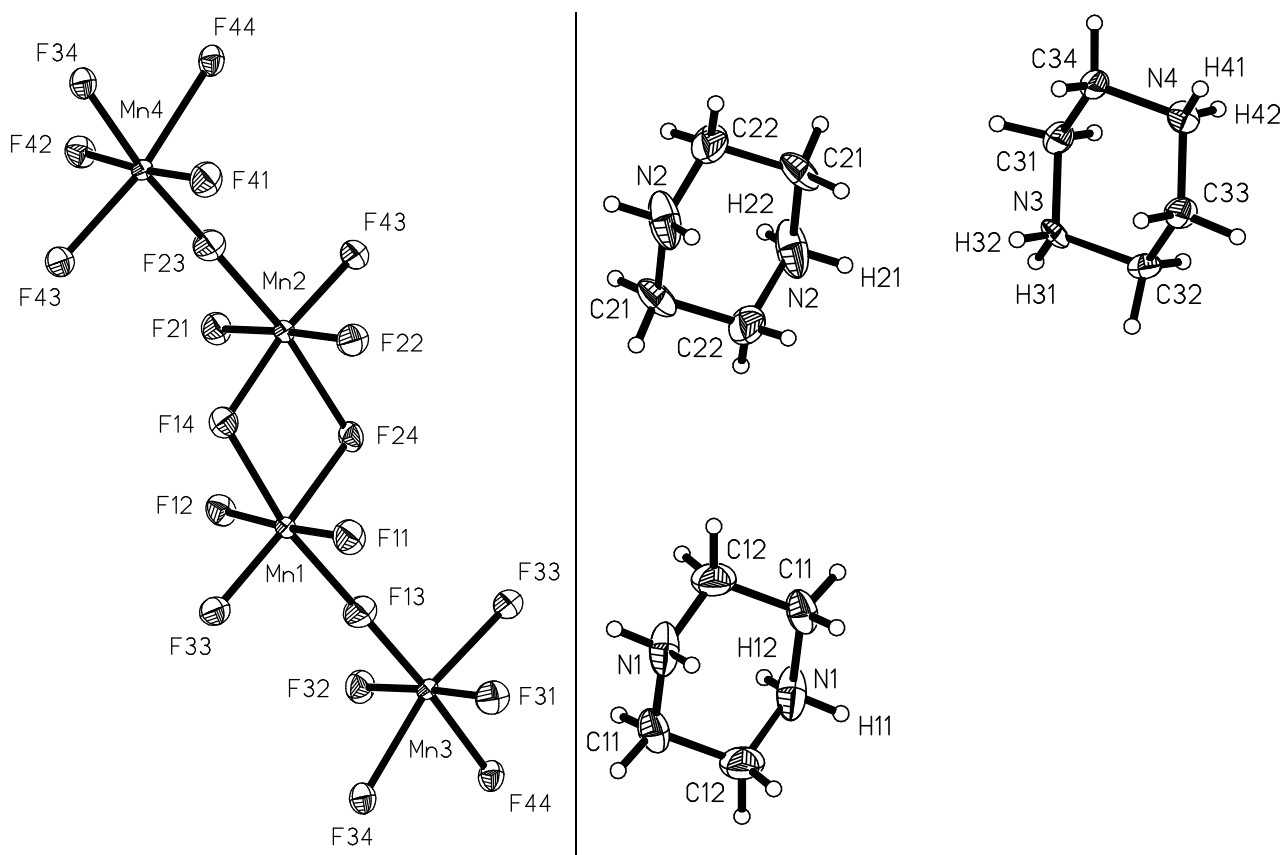
Die richtige Lösung der Struktur war problematisch. Aus Filmaufnahmen mit einer Präzessionskamera war die monokline Elementarzelle zwar schon bekannt, jedoch konnten keine eindeutigen Aussagen über das Vorhandensein einer c- oder n-Gleitspiegelebene gemacht werden. Durchbrechung einer der beiden Auslöschungsbedingungen waren

schwierig zu erkennen, da eine Überstruktur (Verdoppelung der a-Achse) vorlag. In beiden möglichen Raumgruppen $P2_1/c$ und $P2_1/n$ wurden Strukturlösungen gefunden, die ähnlich waren und auch dem später richtigen Modell glichen. Allerdings waren die MnF_6 -Oktaeder gestaucht statt gestreckt. Dies deutete darauf hin, daß die Strukturlösung falsch sein mußte. Eine Versuch der Strukturlösung mit SIR-92 statt SHELXS-97 ergab das gleiche Ergebnis. Zum Schluß gelang die richtige Lösung in $P2_1/n$ mit dem Programm SHELXS-86. Durch Anwendung der Direkten Methoden konnten die Mn-Lagen sowie einige F-Atome lokalisiert werden. Alle weiteren Atome ergaben sich aus den Differenzfouriersynthesen anschließender Verfeinerungen.

Die H-Atome der Piperaziniumkationen wurden mit 0.85 pm am Stickstoff bzw. 0.96 pm am Kohlenstoff fixiert. Die Auslenkungsfaktoren der H-Atome wurden jeweils gruppenweise (CH_2 und NH_2) frei verfeinert.

Nach Einführung einer numerischen Absorptionskorrektur wurden abschließend folgende R-Werte erhalten: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0265$ und $wR_2 = 0.0531$. In Abb. 32 ist die zu Oktaedern vervollständigte asymmetrische Einheit dargestellt. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie eine Liste mit Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in Tab. 61 und Tab. 74.

Abb. 32: $pipzH_2Mn_2F_8$ mit vervollständigten Koordinationssphären



Beschreibung der Kristallstruktur

In der Reihe der Fluorometallate mit Piperaziniumionen hat $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$ den größten Kondensationsgrad von MnF_6 -Oktaedern, da die hier ausgebildete Schichtstruktur über direkte Mn–F-Bindungen und nicht durch H-Brücken wie bei /S8/ realisiert wird. Aufgrund der Überstruktur in Richtung der a-Achse befinden sich 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome liegen auf der allgemeinen vierzähligen Lage.

Vier symmetrieunabhängige MnF_6 -Oktaeder bilden über Kanten- und Eckenverknüpfung in der a-b-Ebene eine Anionenschicht aus. Die Schicht ist leicht gewellt und befindet sich ungefähr in der Höhe $z = 1/4$. Die MnF_6 -Oktaeder von Mn1 und Mn2 sowie von Mn3 und Mn4 sind kantenverknüpft ("dimere Baueinheiten"). Eckenverknüpfung erfolgt dagegen zwischen Mn2 und Mn4 sowie zwischen Mn1 und Mn3 mit Brückenwinkeln von $\langle 178.1^\circ \rangle$ (Mn1-F13-Mn3 und Mn4-F23-Mn2) bzw. $\langle 145.4^\circ \rangle$ (Mn1-F33-Mn3 und Mn4-F43-Mn2) (Abb. 33). Innerhalb der Dimere sind die gestreckten F–Mn–F-Achsen ferrodistoritiv angeordnet und zum jeweils benachbarten Dimer antiferrodistoritiv.

Durch die Art der Oktaederverknüpfung entstehen innerhalb der Schicht Hohlräume, die von einem 12-Ring, bestehend aus abwechselnden F- und Mn-Gliedern, umspannt werden. Die Mn–F-Bindungslängen der vier symmetrieunabhängigen Oktaeder unterscheiden sich bis auf die jeweils längste Mn–F-Bindung nur unwesentlich. So sind die längsten Mn–F-Bindungen im ersten Dimer (Mn1–F14, Mn2–F24) mit $\langle 221.1 \text{ pm} \rangle$ größer als im zweiten Dimer $\langle 217.3 \text{ pm} \rangle$ (Mn3–F34, Mn4–F44). Daraus resultieren stärkere Oktaederverzerrungen des ersten Dimers gegenüber dem zweiten:

1. Dimer: Mn1 16.8 % Mn2 16.7 % 2. Dimer: Mn3 15.0 % Mn4 15.3 %.
Anhand dieser Unterschiede wird deutlich, daß die Überstruktur gerechtfertigt ist. Würde man die Überstruktur vernachlässigen (a-Achse halbieren), so wären jeweils Mn1 und Mn4 sowie Mn2 und Mn3 symmetrieäquivalent. Dies ist aber mit den unterschiedlichen Bindungslängen nicht vertretbar. Außerdem würde jeweils eine lange Achse des einen Oktaeders mit der mittleren Achse seines "symmetrieäquivalenten" Oktaeders zusammenfallen.

Beispiel: F33–Mn3–F34 = F43–Mn2–F14 und F13–Mn3–F44 = F23–Mn2–F24

Das Ergebnis davon wären zwei lange Achsen und eine kurze Achse im Oktaeder, was einem gestauchten Oktaeder entspricht, wie es in der anfänglichen falschen Strukturlösung gefunden wurde.

Die Piperaziniumkationen liegen analog zu /S8/ in Reihen abwechselnd parallel und senkrecht zur Anionenschicht (Abb. 34). Jedes acide H-Atom der Kationen ist an einer H-Brücke zu den F-Atomen beteiligt. Die Donor-Akzeptor-Abstände weichen nur wenig voneinander ab (277.0 bis 288.9 pm).

Abb. 33: Anionenschicht in $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$

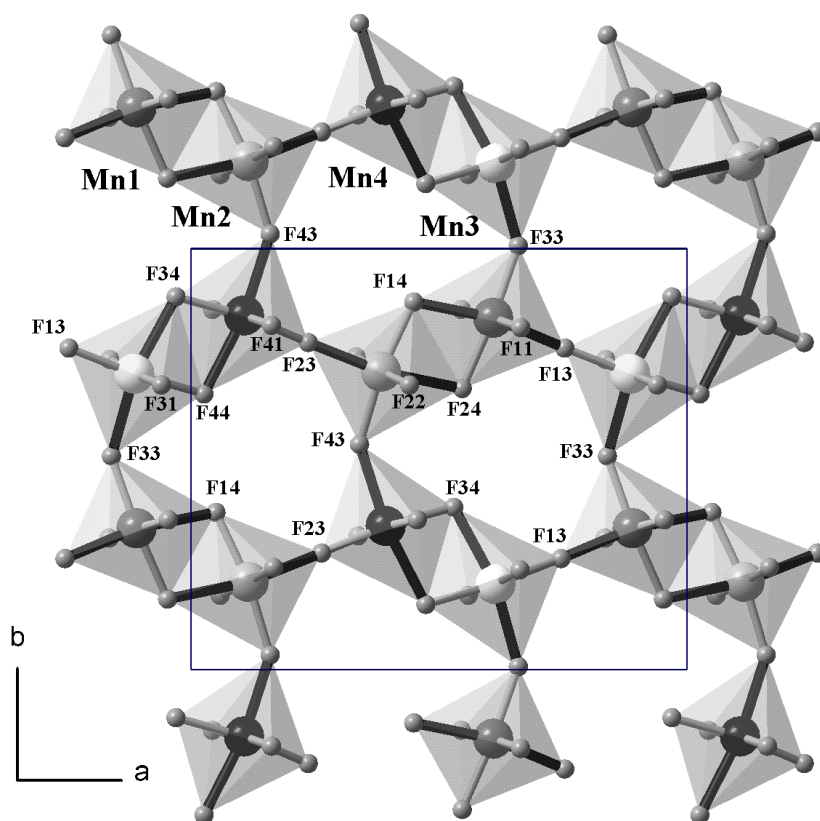
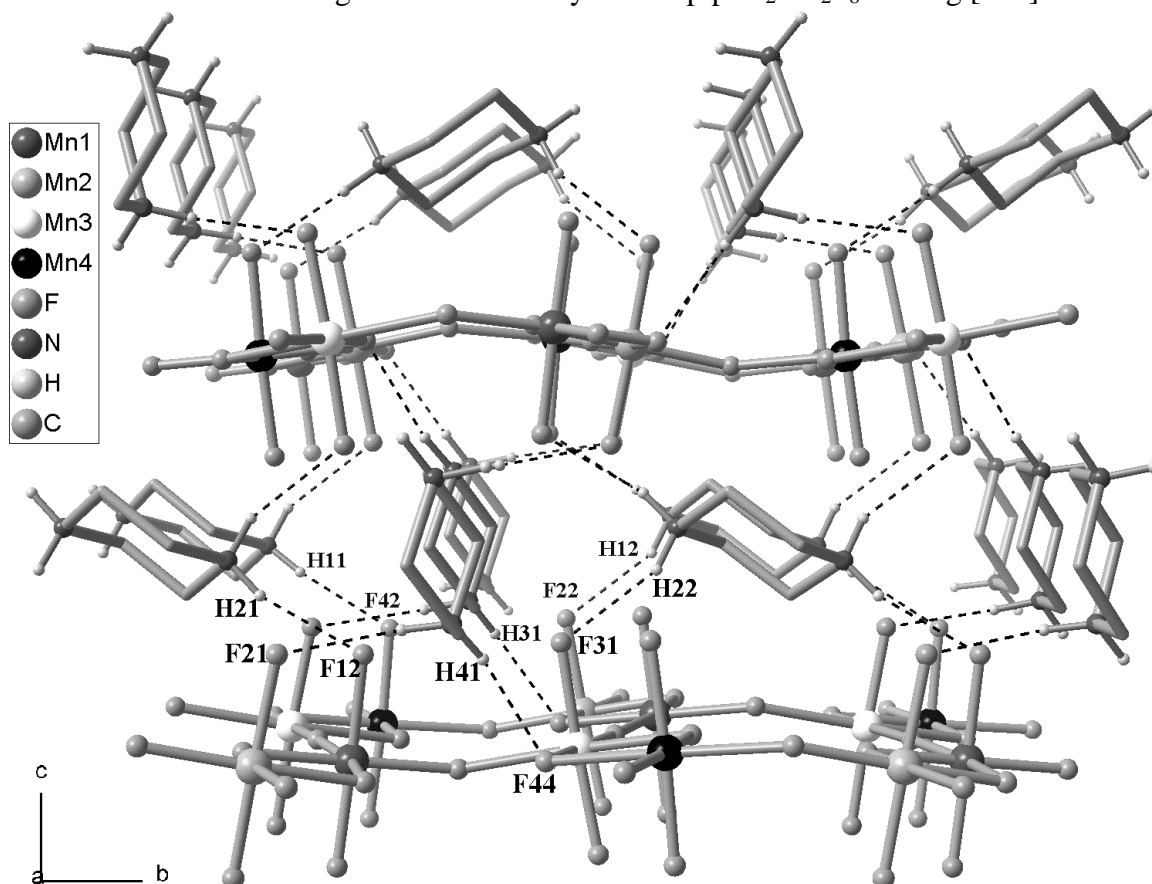


Abb. 34: Schichtanordnung und H-Brückensystem in $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$ entlang [100]



Tab. 24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$

Mn1-Umgebung		Mn2-Umgebung		Mn3-Umgebung	
Mn1-F14	220.9(2)	Mn2-F24	221.3(2)	Mn3-F34	216.4(2)
Mn1-F13	212.8(2)	Mn2-F23	212.0(2)	Mn3-F33	212.2(2)
Mn1-F24	191.1(2)	Mn2-F14	190.1(2)	Mn3-F44 ^c	193.5(2)
Mn1-F33 ^a	188.7(2)	Mn2-F43 ^b	188.4(2)	Mn3-F13	188.9(2)
Mn1-F12	182.3(3)	Mn2-F21	181.9(3)	Mn3-F32	181.8(3)
Mn1-F11	180.5(3)	Mn2-F22	181.9(3)	Mn3-F31	181.5(3)
F11-Mn1-F12	176.22(10)	F21-Mn2-F22	176.94(11)	F31-Mn3-F32	176.79(11)
F33 ^a -Mn1-F24	175.47(10)	F23-Mn2-F24	170.62(9)	F13-Mn3-F44 ^c	175.09(10)
F13-Mn1-F14	169.40(8)	F43 ^b -Mn2-F14	170.16(10)	F33-Mn3-F34	165.28(9)
F33 ^a -Mn1-F14	97.77(9)	F43 ^b -Mn2-F23	97.03(10)	F13-Mn3-F33	97.40(9)
F33 ^a -Mn1-F13	92.82(9)	F14-Mn2-F23	92.79(9)	F13-Mn3-F34	97.26(9)
F11-Mn1-F13	91.65(11)	F43 ^b -Mn2-F24	92.29(10)	F31-Mn3-F33	92.11(12)
F24-Mn1-F13	91.60(9)	F22-Mn2-F23	91.55(11)	F32-Mn3-F33	90.76(11)
F12-Mn1-F13	91.29(11)	F22-Mn2-F43 ^b	91.31(13)	F31-Mn3-F13	90.68(11)
F11-Mn1-F33 ^a	91.27(13)	F21-Mn2-F23	90.75(11)	F32-Mn3-F13	90.39(12)
F12-Mn1-F33 ^a	90.96(13)	F21-Mn2-F43 ^b	90.41(12)	F32-Mn3-F44 ^c	90.15(11)
F11-Mn1-F24	89.60(12)	F21-Mn2-F24	90.21(11)	F31-Mn3-F34	89.07(11)
F11-Mn1-F14	88.53(11)	F22-Mn2-F14	89.09(12)	F31-Mn3-F44 ^c	88.53(11)
F12-Mn1-F14	88.14(10)	F21-Mn2-F14	88.78(11)	F32-Mn3-F34	87.79(11)
F12-Mn1-F24	87.95(11)	F22-Mn2-F24	87.19(11)	F44 ^c -Mn3-F33	87.47(9)
F24-Mn1-F14	77.81(8)	F14-Mn2-F24	77.90(8)	F44 ^c -Mn3-F34	77.89(8)
Mn4-Umgebung				Brückenwinkel	
Mn4-F44	218.2(2)	F34 ^e -Mn4-F43	93.18(9)	Mn1-F14-Mn2	102.28(9)
Mn4-F43	211.8(2)	F41-Mn4-F43	92.80(12)	Mn1-F24-Mn2	101.82(9)
Mn4-F34 ^e	192.3(2)	F42-Mn4-F43	90.97(12)	Mn1-F13-Mn3	177.29(16)
F23-Mn4	189.4(2)	F42-Mn4-F23	90.91(12)	Mn1 ^d -F33-Mn3	145.07(15)
Mn4-F42	183.1(3)	F41-Mn4-F23	90.87(12)	Mn4-F23-Mn2	178.84(16)
Mn4-F41	180.8(3)	F41-Mn4-F44	89.53(11)	Mn4-F43-Mn2 ^f	145.67(15)
F41-Mn4-F42	175.72(11)	F42-Mn4-F34 ^e	88.98(11)	Mn4 ^c -F34-Mn3	102.70(9)
F23-Mn4-F34 ^e	173.22(9)	F41-Mn4-F34 ^e	88.79(12)	Mn4-F44-Mn3 ^e	101.61(9)
F43-Mn4-F44	170.53(9)	F42-Mn4-F44	86.43(10)		
F23-Mn4-F44	95.54(9)	F34 ^e -Mn4-F44	77.69(8)		
F23-Mn4-F43	93.60(9)				

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

$$\begin{array}{llll}
 a = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2 & b = -x+3/2, y+1/2, -z+1/2 & c = x-1, y, z & d = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 \\
 e = x+1, y, z & f = -x+3/2, y-1/2, -z+1/2 & g = -x+2, -y+1, -z+1 & h = -x+1, -y+1, -z+1
 \end{array}$$

 Tab. 25: H-Brücken in $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
N1	H11	F42	279.0	85	201	152.3
N1	H12	F22	278.8	85	206	142.8
N2	H21	F12	279.4	85	200	155.2
N2	H22	F31	277.0	85	207	139.4
N3	H31	F24	284.9	85	204	160.0
N3	H32	F32	288.9	85	210	154.9
N4	H41	F44	284.2	85	201	164.4
N4	H42	F21	284.4	85	208	149.7

B.1.2.7 $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1 /S10/

Aus stark fluß- und phosphorsauren Lösungen konnten - abhängig von den Säurekonzentrationen - zwei unterschiedliche Modifikationen einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ erhalten werden. Im folgenden wird nun über den bei Kristallisation aus höheren (gegenüber Typ 2) Säurekonzentrationen entstehenden Typ 1 berichtet:

Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung wurden die Intensitätsdaten eines rotbraunen, quaderförmigen Einkristalls auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit MoK_α -Strahlung bei -70°C gesammelt. Unter Zuhilfenahme von 22 ausgewählten Reflexen im Hochwinkelbereich (49.97 - $56.77^\circ 2\theta$) konnte folgende monokline Elementarzelle nach der Messung verfeinert werden:

$$a = 674.9(1) \text{ pm} \quad b = 1203.9(1) \text{ pm} \quad c = 1250.1(1) \text{ pm} \quad \beta = 94.420(4)^\circ$$

Im ω -Scanmodus wurde eine viertel Kugel im reziproken Raum bis $59.38^\circ 2\theta$ vermessen. Bei Überprüfung von 3 Kontrollreflexen im 60min-Takt wurde kein Intensitätsabfall beobachtet.

Mit der Schweratommethode nach Patterson wurde die Kristallstruktur in $\text{P2}_1/\text{c}$ gelöst.

Die Lösung lieferte die Mn- und P-Position sowie einige Liganden. Alle weiteren Atomkoordinaten ergaben sich aus den Differenzfouriersynthesen nachfolgender Verfeinerungsläufe.

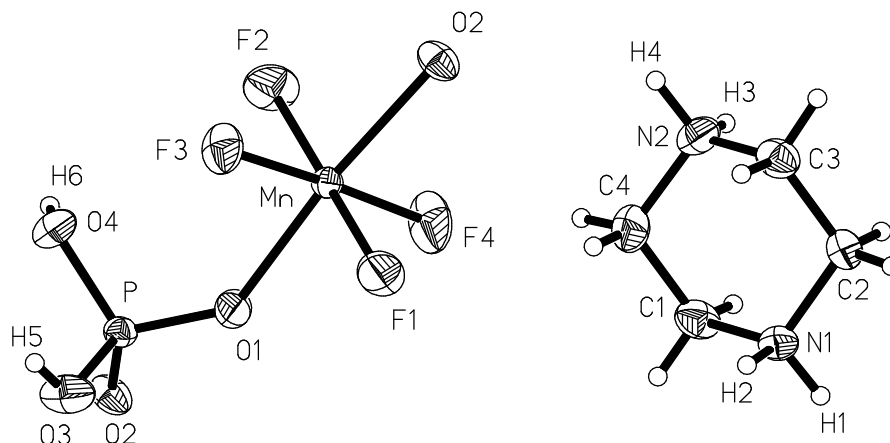
In der Liste der am stärksten abweichenden Reflexe stand der relativ schwache 1 0 0-Reflex an erster Stelle, mit einer zu stark beobachteten Intensität gegenüber der berechneten. Da außerdem der 2 0 0-Reflex sehr intensitätsstark war, wurde ein $\lambda/2$ -Effekt vermutet. Dieser Effekt wurde mit dem Programm LCORR [36] mit einem $\lambda/2$ -Anteil von 4 % und einer Schwelle von 50 korrigiert. Schließlich wurde noch eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt, so daß abschließend folgende R-Werte erhalten wurden: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0231$ und $wR_2 = 0.0594$. Im Anhang kann man aus Tab. 62 und Tab. 75 weitere Angaben zur Strukturbestimmung sowie die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren entnehmen.

Beschreibung der Kristallstruktur

Das Fluoridphosphat /S10/ kristallisiert mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und bildet dabei eine Kettenstruktur vom Typ $^1_\infty[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_4]$. In den Ketten sind MnF_4O_2 -Oktaeder mit PO_4 -Tetraedern eckenverknüpft (Abb. 36). Damit ist /S10/ strukturell mit /S11/ ($\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 2) verwandt, welches im gleichen

Kettentyp kristallisiert. Ein Vergleich beider Verbindungen soll daher bei der Beschreibung von /S11/ erfolgen.

Abb. 35: $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1 mit 70 %igen Auslenkungsellipsoiden



Das Mn-Atom der Titelverbindung ist verzerrt oktaedrisch von den zwei verbrückenden O-Atomen (O1 und O2) sowie von vier terminalen Fluoridliganden (F1 bis F4) umgeben. Erwartungsgemäß wirkt sich die Jahn-Teller-Verzerrung in der verbrückenden, schwachen O1–Mn–O2-Achse aus (Tab. 26). Da die Polyederketten parallel zur a-Achse ausgerichtet sind, ist die Jahn-Teller-Ordnung nicht nur innerhalb einer Kette sondern auch in der gesamten Struktur ferrodistorktiv.

Aufgrund der sechs symmetrieunabhängigen Liganden am Mn ist die Oktaederverzerrung leicht asymmetrisch. So beträgt die Bindungslängendifferenz zwischen den beiden Mn–O-Bindungen 2.1 pm. Bei den F-Atomen reicht die Bandbreite der Mn–F-Bindungen von 181.0(1) pm (F1) bis 187.0(1) pm (F4).

Die resultierende Oktaederstreckung von 19.1 % ist größer als in den Kettenstrukturen A_2MnF_5 mit eckenverknüpften MnF_6 -Oktaedern (Bsp. $\text{Cs}_2\text{MnF}_5 = 13.9\%$). Selbst in Kettenverbindungen, die PO_4 -Tetraeder als Kettenglied enthalten, wurde bisher keine so starke Oktaederverzerrung beobachtet. Nur in den F–Mn–F-Kettenverbindungen des Typs $\text{A}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})]$ (A= K, Rb, Tl), in denen jedes zweite Mn-Atom eine terminale H_2O –Mn– H_2O -Achse enthält, werden ähnlich starke Oktaederverzerrungen realisiert (Tab. 27).

Die Packung der Ketten ist fast ideal tetragonal, wovon auch die geringe Gitterkonstanten-Differenz von 46.2 pm zwischen der c- und der b-Achse zeugt. Zwei benachbarte Ketten stehen sich jeweils mit einem Oktaeder und Tetraeder gegenüber, da zwischen diesen sehr starke Wasserstoffbrücken ausgebildet sind (Abb. 37). Dabei beträgt die Länge der H-Brücken in Richtung der b-Achse 97.6 % ($\text{O3}\cdots\text{F4} = 248.2(2)$ pm) vom Wert der H-Brücken in Richtung der c-Achse ($\text{O4}\cdots\text{F2} = 254.3(2)$ pm). Dies korreliert gut mit der Tatsache, daß der Wert des b-Gitterparameters 96.3 % ($1203.9(1)$ pm) vom Wert des c-Gitterparameters ($1250.1(1)$ pm) beträgt.

Abb. 36: Ketten in $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1

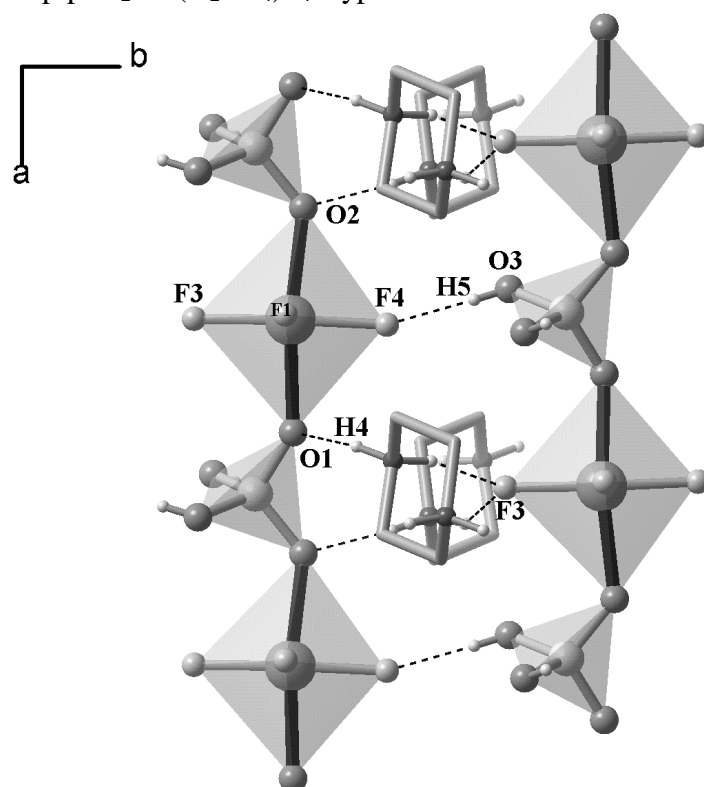
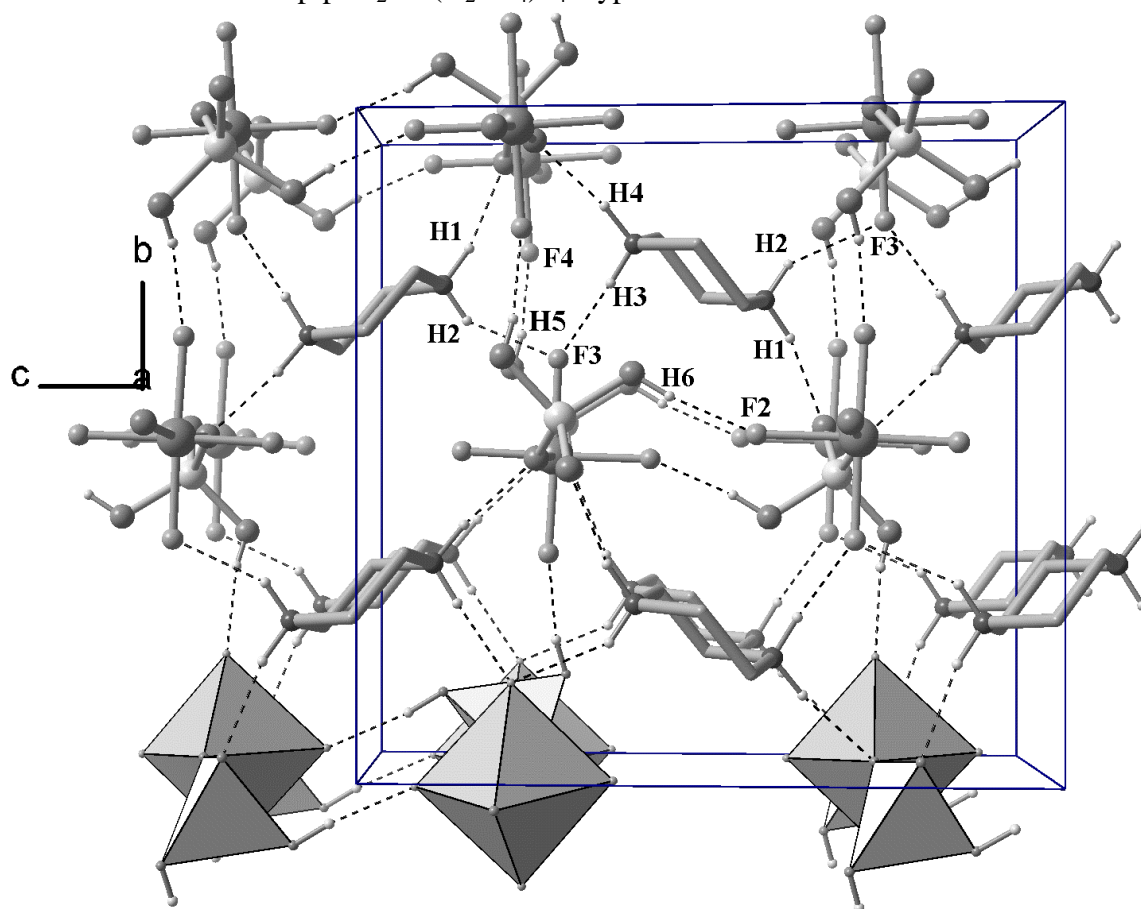


Abb. 37: H-Brücken in $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1



Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 1

Oktaedergeometrie vom Mn		P-Umgebung		Abstände im Kation	
Mn-O2	221.0(1)	P-O4	156.8(1)	N1-C1	149.0(2)
Mn-O1	218.9(1)	P-O3	156.2(1)	N1-C2	149.5(2)
Mn-F4	187.0(1)	P-O2 ^a	150.8(1)	N1-H1	91(2)
Mn-F3	186.4(1)	P-O1	150.6(1)	N1-H2	84(2)
Mn-F2	184.5(1)	O4-H6	83(3)	N2-C3	148.9(2)
Mn-F1	181.0(1)	O3-H5	73(3)	N2-C4	149.2(2)
F1-Mn-F2	178.47(5)	O1-P-O2 ^a	111.81(6)	N2-H3	87(2)
F3-Mn-F4	177.63(5)	O2 ^a -P-O4	111.56(6)	N2-H4	93(2)
O1-Mn-O2	172.15(4)	O1-P-O4	110.84(6)	C1-C4	150.9(2)
F3-Mn-O2	95.57(4)	O1-P-O3	110.01(7)	C1-H11	93(2)
F3-Mn-O1	92.28(4)	O2 ^a -P-O3	108.89(6)	C1-H12	89(2)
F2-Mn-F4	91.56(5)	O3-P-O4	103.38(6)	C2-C3	150.8(2)
F2-Mn-O1	91.17(4)	P-O3-H5	115(2)	C2-H22	92(2)
F1-Mn-O2	90.61(4)	P-O4-H6	112.3(19)	C2-H21	94(2)
F1-Mn-F4	89.76(5)			C3-H31	92(2)
F2-Mn-F3	89.72(5)			C3-H32	92(2)
F1-Mn-O1	89.70(5)			C4-H41	92(2)
F1-Mn-F3	88.99(5)			C4-H42	93(2)
F2-Mn-O2	88.70(4)				
F4-Mn-O2	86.46(4)				
F4-Mn-O1	85.70(4)				
Winkel im Kation					
C1-N1-C2	110.90(11)	N1-C1-C4	110.13(13)	N2-C3-C2	109.13(12)
C1-N1-H1	108.8(15)	N1-C1-H11	107.2(12)	N2-C3-H31	106.2(13)
C2-N1-H1	108.6(15)	C4-C1-H11	111.2(12)	C2-C3-H31	111.4(13)
C1-N1-H2	107.7(14)	N1-C1-H12	107.5(12)	N2-C3-H32	106.8(12)
C2-N1-H2	112.4(14)	C4-C1-H12	109.9(13)	C2-C3-H32	111.2(12)
H1-N1-H2	108.3(19)	H11-C1-H12	110.8(17)	H31-C3-H32	111.9(18)
C3-N2-C4	111.09(12)	N1-C2-C3	110.85(12)	N2-C4-C1	109.53(13)
C3-N2-H3	113.8(14)	N1-C2-H22	108.5(14)	N2-C4-H41	113.4(15)
C4-N2-H3	103.1(14)	C3-C2-H22	109.5(14)	C1-C4-H41	106.8(15)
C3-N2-H4	110.7(14)	N1-C2-H21	108.8(12)	N2-C4-H42	110.6(14)
C4-N2-H4	108.1(14)	C3-C2-H21	109.4(12)	C1-C4-H42	110.0(14)
H3-N2-H4	109.6(19)	H22-C2-H21	109.8(19)	H41-C4-H42	106(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a = x+1,y,z b = x-1,y,z

In den Zentren der tetragonalen Polyedermaschen befinden sich die Piperaziniumkationen. Daraus resultiert auch für die Kationenstapel eine tetragonale Anordnung in [100]-Richtung. Die Kationenstapel sind in der Höhe $b = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ (Lage der c-Gleitspiegelebene), während die Anionenketten in der Höhe $b = 0$ und $\frac{1}{2}$ liegen. Jedes acide H-Atom im Piperaziniumkation (H1 bis H4) ist am H-Brückensystem zwischen Anionenketten und Kationenstapel beteiligt. Dadurch wird gewährleistet, daß die Kationen zu allen vier benachbarten Anionenketten H-Brücken ausbilden. Diese Brücken

sind schwächer als die direkte Verbrückung der Anionenketten über die Protonen der H_2PO_4^- -Ionen.

Tab. 27: Vergleich von Oktaederverzerrungen in Einfach-Kettenstrukturen

Verbindung	Kettentyp	Verzerrung [%]
pipz $\text{H}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1 /S10/	$^1_\infty [\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_4]$	19.1
pipz $\text{H}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 2 /S11/	— “—	17.9
2,2'-bipy $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S13/	$^1_\infty [\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_2\text{N}_2]$	11.8
2,2'-bipy $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ /S14/	$^1_\infty [\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_2\text{N}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)]$	7.3
Cs_2MnF_5 [37]	$^1_\infty [\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4]$	13.9
$\text{Cs}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [37]	— “—	15.8
en H_2MnF_5 [38]	— “—	16.8 und 17.6
DAPH $_2\text{MnF}_5$ [30]	— “—	17.4
Tl $\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})$ [39]	$^1_\infty [\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4\text{-Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	19.5 und 18.5
Rb $\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})$ [39]	— “—	22.4 und 19.8

Tab. 28: H-Brücken in pipz $\text{H}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
N1	H1	O2	278.4(2)	91(2)	189(2)	167(2)
N1	H2	F3	278.9(2)	84(2)	212(2)	136(2)
N2	H3	F3	269.4(2)	87(2)	184(2)	164(2)
N2	H4	O1	274.0(2)	93(2)	182(2)	168(2)
O3	H5	F4	248.2(2)	73(2)	176(2)	169(3)
O4	H6	F2	254.3(2)	83(2)	173(2)	167(3)

B.1.2.8 Magnetische Untersuchungen an /S10/

(J. Pebler)

Die beschriebene Kettentrunktur eignet sich in idealer Weise als Modellsubstanz zum Studium der über eine Phosphatbrücke vermittelten magnetischen Austauschwechselwirkung, insbesondere als größere Einkristalle (bis 7 mm) gezüchtet werden konnten, die richtungsabhängige magnetische Messungen ermöglichen.

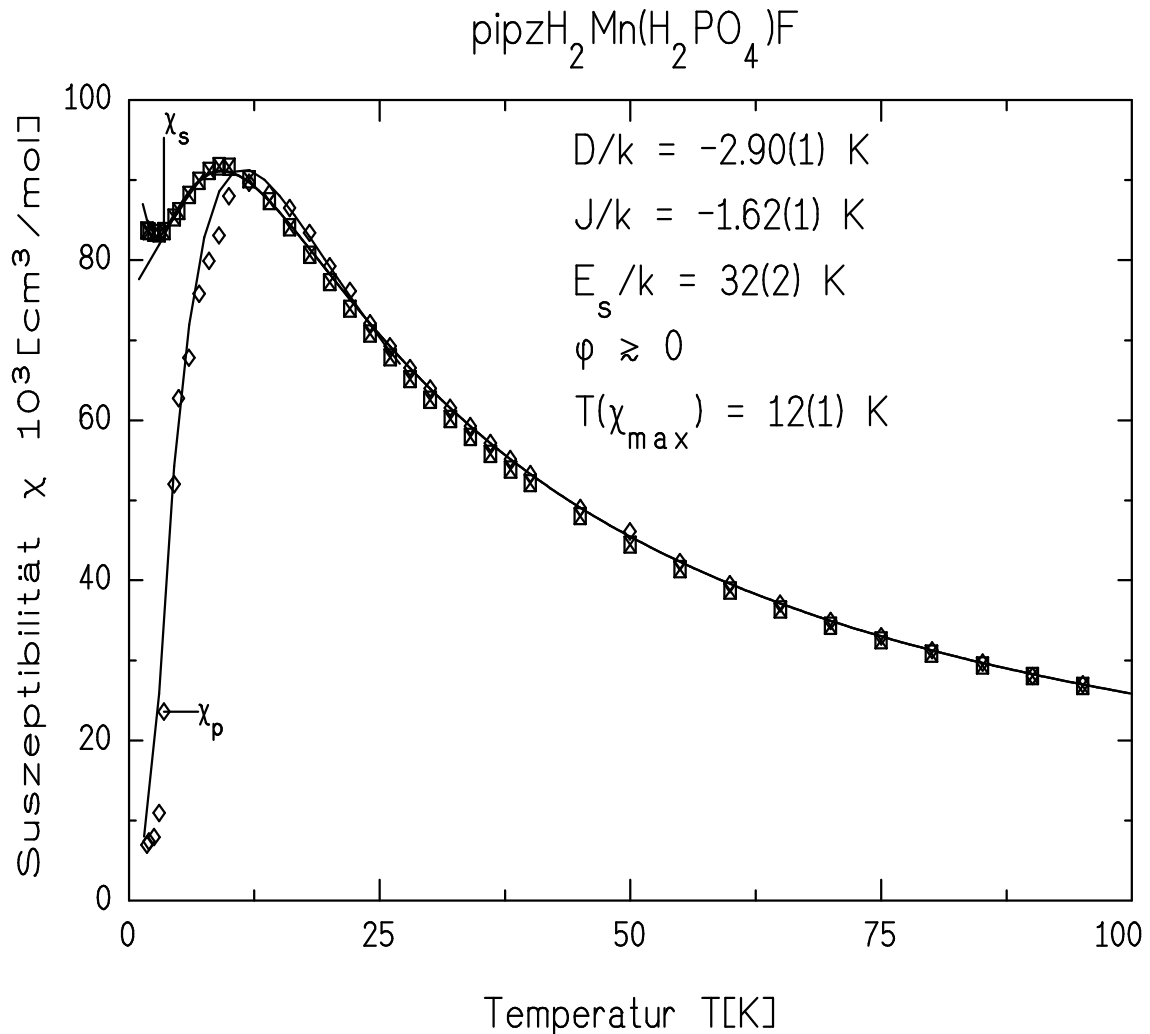
An einem Einkristall von pipz $\text{H}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1 (6.9 x 3.0 x 1.5 mm) wurde die Magnetisierung mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich von 1.8 K < T < 300 K und im Magnetfeldbereich H < 55 kG gemessen.

Die Auswertung der Meßdaten wurde von J. Pebler durchgeführt unter Verwendung des oben dargestellten Modells (siehe magnetische Untersuchungen an $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S2/). Daher sollen hier nur die Formeln der Suszeptibilitätsberechnung, die für die Anpassung an die Meßkurven verwendet wurden, dargestellt werden.

$$\chi_{//}(T) = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \cdot \frac{1 - \exp\left\{-\xi^{-1}\right\}}{1 + \exp\left\{-\xi^{-1}\right\}} \quad \text{Gl.(2)}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1) (1 - \sin^2 \varphi)}{3kT} \frac{1 - \exp\left\{-\xi_H^{-1}\right\}}{1 + \exp\left\{-\xi_H^{-1}\right\}} + \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k(T - T_N)} \sin^2 \varphi \quad \text{Gl.(3)}$$

Abb. 38: Verlauf der magnetischen Suszeptibilität parallel (χ_p) und senkrecht (χ_s) zur Kettenrichtung



In Abb. 38 sind die Meßwerte der magnetischen Suszeptibilität mit den jeweils angepaßten Funktionen dargestellt. /S10/ zeigt das typische Verhalten eines 1D-Antiferromagneten, bei dem die magnetischen Momente der Mn^{3+} -Ionen antiparallel

entlang der Kettenrichtungen orientiert sind ($\varphi = 0^\circ$). Die Anpassung der Beziehungen Gl.(2) bzw. Gl.(3) für die magnetische Suszeptibilität parallel bzw. senkrecht zur Kettenrichtung ergibt eine 1D-Austauschkonstante von $J/k = -1.6(1)$ K und eine Anisotropie von $D/k = -2.9(1)$ K. Dieser letztere Wert steht in recht guter Übereinstimmung zu den früher für Mn^{3+} -Ketten (Fluoromanganate(III)) ermittelten Anisotropiekonstanten von etwa 2.75 - 2.85 K [53, 21]. Die ermittelte Austauschkonstante von -1.6 K ist betragsmäßig klein, entspricht aber dem Maximum der magnetischen Suszeptibilität bei etwa 12 K. Ursache für den im Vergleich zu den Kettenverbindungen $A_2MnF_5 \cdot H_2O$ kleinen Wert, ist der längere Austauschpfad. Zwar wird in /S10/ die Kopplung der magnetischen Momente höchstwahrscheinlich auch über einen σ -Austausch stattfinden, allerdings über 3 Atome und nicht über 1, wie in den Pentafluoromanganaten(III). Trotzdem zeigt das Ergebnis, daß ein Austausch über eine PO_4 -Gruppe nicht zu vernachlässigen ist. Für die Zwischenkettenaustauschkonstante kann aus $T_N \leq 3(1)$ K ein Wert von etwa $|J'|/k \leq 8 \cdot 10^{-3}$ K abgeschätzt werden. Dieser sehr kleine Wert bestätigt die bei /S2/ gemachten Überlegungen, daß eine Austauschwechselwirkung über die H-Brücken der $H_2PO_4^-$ -Ionen nur sehr schwach sein kann, da der Austauschpfad zu lang ist.

B.1.2.9 $pipzH_2Mn(H_2PO_4)F_4$ -Typ 2 /S11/

Bei Erhöhung des molaren Verhältnisses der Flußsäurekonzentration von $Mn : HF = 1 : 105$ (Typ 1) auf $1 : 160$ bei gleichzeitiger Erhöhung der Phosphorsäurekonzentration, konnte $pipzH_2Mn(H_2PO_4)F_4$ in einer 2. Modifikation erhalten und ebenfalls strukturell aufgeklärt werden.

Strukturbestimmung

Ein unregelmäßiger roter Einkristall wurde bei RT auf einem Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens mit MoK_α -Strahlung vermessen. Im ω -Scanmodus wurden die Intensitätsdaten einer viertel Kugel im reziproken Raum gesammelt. Anhand von 25 Reflexen bei hohem Beugungswinkel wurde folgende monokline Elementarzelle verfeinert:

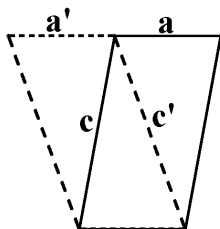
$$a = 665.1(1) \text{ pm} \quad b = 1279.9(2) \text{ pm} \quad c = 1222.7(1) \text{ pm} \quad \beta = 100.361(5)^\circ.$$

Mit dieser Zelle konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/n$ - derselbe Raumgruppentyp wie bei Typ 1 - durch die Patterson-Methode gelöst werden. Um aber einen besseren Vergleich der Titelverbindung (Typ 2) mit dem strukturell verwandten $pipzH_2Mn(H_2PO_4)F_4$ -Typ 1 zu ermöglichen, wurde die Elementarzelle transformiert.

Dadurch muß die Struktur analog zu Typ 1 in der Standardaufstellung $P2_1/c$ beschrieben werden.

Da die n-Gleitung in der neuen Zelle zur c-Gleitung werden mußte, wurde folgende Transformationsmatrix verwendet:

$$\begin{aligned} a' &= -1 \ 0 \ 0 \\ b' &= 0 \ -1 \ 0 \\ c' &= 1 \ 0 \ 1 \end{aligned}$$



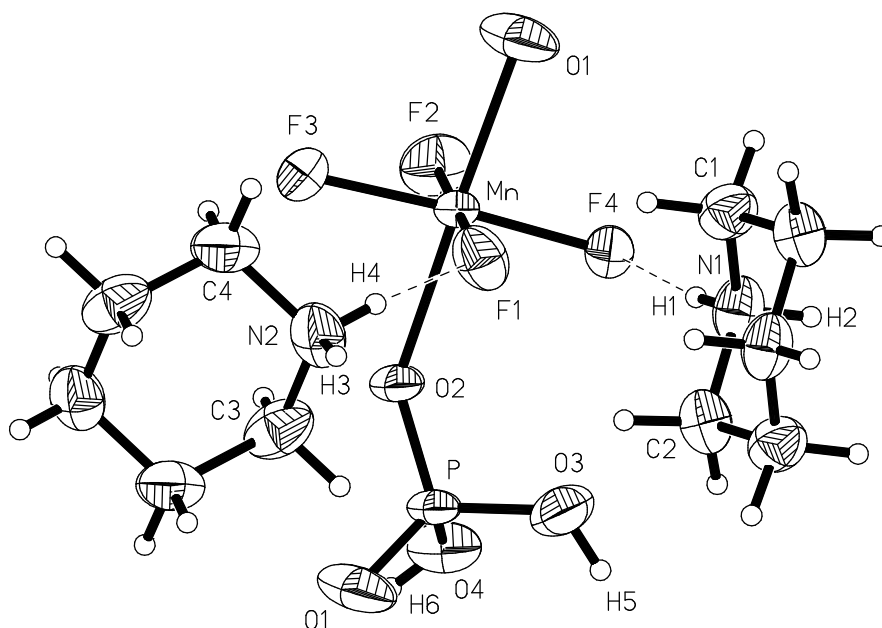
Somit ergaben sich die neuen Gitterkonstanten für die Raumgruppe $P2_1/c$ zu:

$$a = 665.1(1) \text{ pm} \quad b = 1279.9(2) \text{ pm} \quad c = 1282.5(1) \text{ pm} \quad \beta = 110.312(5)^\circ.$$

Für die H-Atome des H_2PO_4^- -Ions (H5 und H6) wurde ein O–H-Abstand von $85.0(1) \text{ pm}$ festgelegt. Die Auslenkungsfaktoren der H-Atome am Stickstoff wurden gruppenweise verfeinert, während den Methylen-H-Atomen der 1,2-fache Wert des isotropen Auslenkungsfaktors der zugehörigen C-Atome zugewiesen wurde. Die Abstände der Methylen-H-Atome wurden mit 97 pm Abstand auf ihren C-Atomen "reitend" mitgeführt.

Für eine numerische Absorptionskorrektur wurden die meisten Kristallflächen des unregelmäßigen Prismas auf dem Vierkreisdiffraktometer indiziert und ausgemessen. Mit dem Programm X-SHAPE wurde dann die Kristallform mittels ψ -Scans optimiert. Nach der Absorptionskorrektur wurden abschließend folgende R-Werte erhalten: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0372$ und $wR_2 = 0.1016$. Zusammenfassende Angaben zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang in Tab. 62, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren in Tab. 76.

Abb. 39: Asymmetrische Einheit von $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 2 mit 70 % Auslenkungsellipsoiden



Beschreibung der Kristallstruktur

Der zweite Typ der Verbindung $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ besitzt die gleiche Topologie (Kettenaufbau) wie der erste Typ und eine relativ ähnliche Elementarzelle.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	V [Å ³]	RG	Z
Typ 1 /S10/	674.9(1)	1203.9(1)	1250.1(1)	94.420(4)	1012.8(1)	P2 ₁ /c	4
Typ 2 /S11	665.1(1)	1279.9(2)	1282.5(1)	110.312(5)	1023.9(2)	P2 ₁ /c	4

Die a-Achsen sind fast identisch, was auf eine gleiche Geometrie innerhalb der Polyederketten deutet, da auch beim Typ 2 letztere parallel zur a-Achse verlaufen. Größere Unterschiede erkennt man bei der b- und c-Achse sowie der drastischen Differenz von 15.9° zwischen den beiden monoklinen Winkeln. Diese Diskrepanzen sind in der unterschiedlichen Anordnung der Ketten begründet (s. u.).

Die Atomnamen der Liganden wurden in beiden Strukturen jeweils nach steigender Bindungslänge benannt (F1–Mn kurz ... F4–Mn lang, O1–Mn kurz und O2–Mn lang). Vergleicht man dann die Bindungslängen, so stellt man weitgehend eine gute Übereinstimmung fest (Tab. 29).

Etwas größere Unterschiede gibt es bei den Abständen und Winkeln, bei denen die Sauerstoffatome O1 bzw. O2 beteiligt sind. So ist die Mn–O1-Bindung im Typ 1 um 3 pm länger als im Typ 2, wodurch für Typ 1 eine etwas größere Oktaederverzerrung resultiert (Typ 1 = 19.1%, Typ 2 = 17.9%).

Die Piperaziniumkationen bilden wie im Typ 1 zu jeder der 4 benachbarten Anionenketten eine H-Brücke aus (Abb. 40). Dabei sind die Wasserstoffbrücken von ähnlicher Größe, wenn man den Akzeptor F3 im Typ 1 mit dem Akzeptor F4 im Typ 2 vergleicht. Ein bedeutender Unterschied besteht darin, daß die N...O-Brücke (N2–H4... O1) im Typ 1 durch eine N...F-Brücke (N2–H4...F1) ersetzt ist. Aus diesen gesamten Unterschieden ergibt sich eine unterschiedliche Packung der Polyederketten mit den Kationenstapeln (Abb. 41). Während beim Typ 1 die Kationenstapel auf der Gleitspiegelebene liegen, sind es im Typ 2 die Anionenketten. Innerhalb einer Anionenkette sind die PO₄-Tetraeder im Typ 1 parallel zur b-Achse gekippt, im Typ 2 dagegen parallel zur c-Achse (Abb. 42) Im Typ 1 sind die Kationen der verschiedenen Stapel annähernd parallel ausgerichtet. Dagegen sind die Kationen benachbarter Stapel im Typ 2 senkrecht zueinander angeordnet. Letztendlich besteht auch ein nicht geringer Unterschied in der Farbe der Kristalle. Typ1 bildet rotbraune (leicht weinrote) Kristalle und Typ 2 ist rot gefärbt. Die Pulver beider Verbindungen besitzen aber die gleiche Farbe (rosa).

Tab. 29: Vergleich der Bindungslängen und -winkel für $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$
(größere Unterschiede sind fett hervorgehoben)

Mn-Umgebung	Typ 1	Typ 2	P-Umgebung	Typ 1	Typ 2
Mn-O2	221.0(1)	221.4(2)	P-O4	156.8(1)	158.4(3)
Mn-O1	218.9(1)	215.9(2)	P-O3	156.2(1)	155.4(3)
Mn-F4	187.0(1)	187.7(2)	P-O2	150.8(1)	149.7(2)
Mn-F3	186.4(1)	186.6(2)	P-O1	150.6(1)	148.0(3)
Mn-F2	184.5(1)	184.7(2)	O3-H5	73(3)	85.0(1)
Mn-F1	181.0(1)	183.1(2)	O4-H6	83(3)	85.0(1)
F1-Mn-F2	178.47(5)	177.71(9)	O1-P-O2	111.81(6)	116.15(16)
F3-Mn-F4	177.63(5)	176.88(9)	O1-P-O3	110.01(7)	113.69(18)
O1-Mn-O2	172.15(4)	175.97(10)	O1-P-O4	110.84(6)	108.68(15)
F3-Mn-O1	92.28(4)	94.49(10)	O2-P-O3	108.89(6)	107.39(14)
F1-Mn-O1	89.70(5)	92.20(10)	O2-P-O4	111.56(6)	107.07(15)
F1-Mn-O2	90.61(4)	91.27(10)	O3-P-O4	103.38(6)	102.85(16)
F2-Mn-F3	89.72(5)	91.06(10)	P-O4-H6	112.3(19)	121(5)
F1-Mn-F3	88.99(5)	90.48(10)	P-O3-H5	115(2)	115(3)
F1-Mn-F4	89.76(5)	89.77(9)			
F4-Mn-O2	86.46(4)	89.36(9)			
F2-Mn-O1	91.17(4)	89.36(10)	Brückenwinkel		
F2-Mn-F4	91.56(5)	88.61(9)	P-O1-Mn	139.20(6)	133.21(16)
F4-Mn-O1	85.70(4)	88.61(10)	P-O2-Mn	132.85(6)	141.26(15)
F3-Mn-O2	95.57(4)	87.52(9)			
F2-Mn-O2	88.70(4)	87.11(10)			

Tab. 30: Vergleich der H-Brücken in $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ (Typ 1 und **Typ 2**)

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
N1	H1	O2	278.4(2)	91(2)	189(2)	167(2)
N1	H2	O2	280.4(4)	89(5)	193(5)	169(5)
N1	H2	F3	278.9(2)	84(2)	212(2)	136(2)
N2	H3	F3	269.4(2)	87(2)	184(2)	164(2)
N2	H3	F4	277.1(4)	83(5)	197(5)	162(5)
N1	H1	F4	276.5(3)	88(5)	189(5)	173(5)
O3	H5	F4	248.2(2)	73(2)	176(2)	169(3)
O4	H6	F2	254.3(2)	83(2)	173(2)	167(3)
O3	H5	F3	254.3(3)	85(3)	171(3)	165(5)
O4	H6	F2	277.7(3)	85(6)	205(6)	143(6)
N2	H4	O1	274.0(2)	93(2)	182(2)	168(2)
N2	H4	F1	269.6(4)	83(5)	190(4)	159(4)

Abb. 40: H-Brücken in $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 2

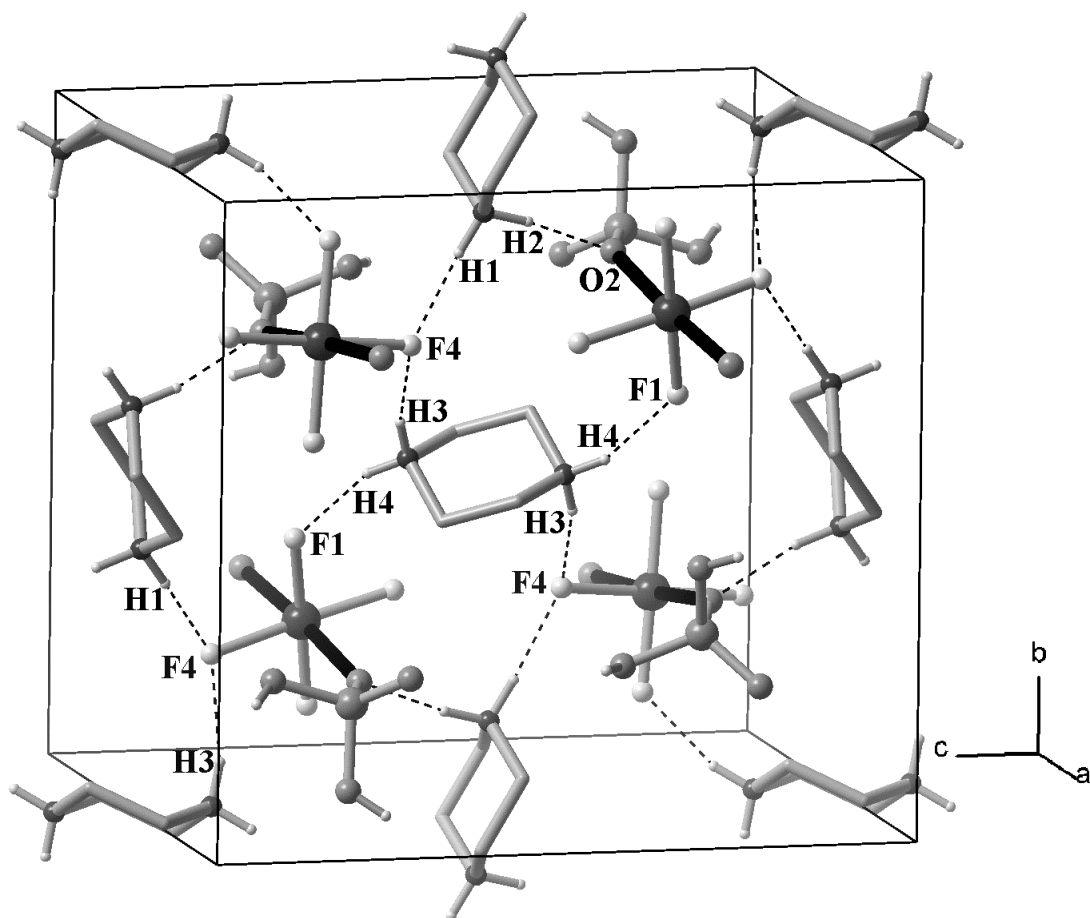


Abb. 41: Vergleich der idealisierten tetragonalen Kettenanordnungen entlang $[100]$ zwischen Typ 2 (durchgehende Zelle) und Typ 1 (gestrichelte Zelle)

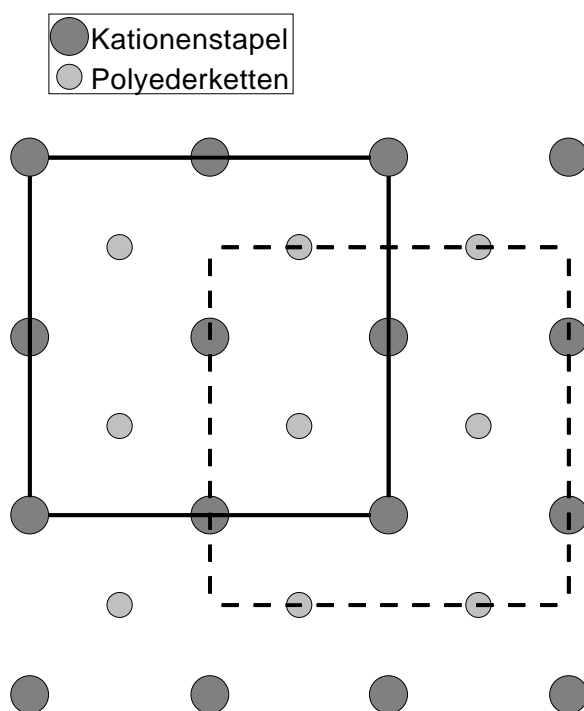
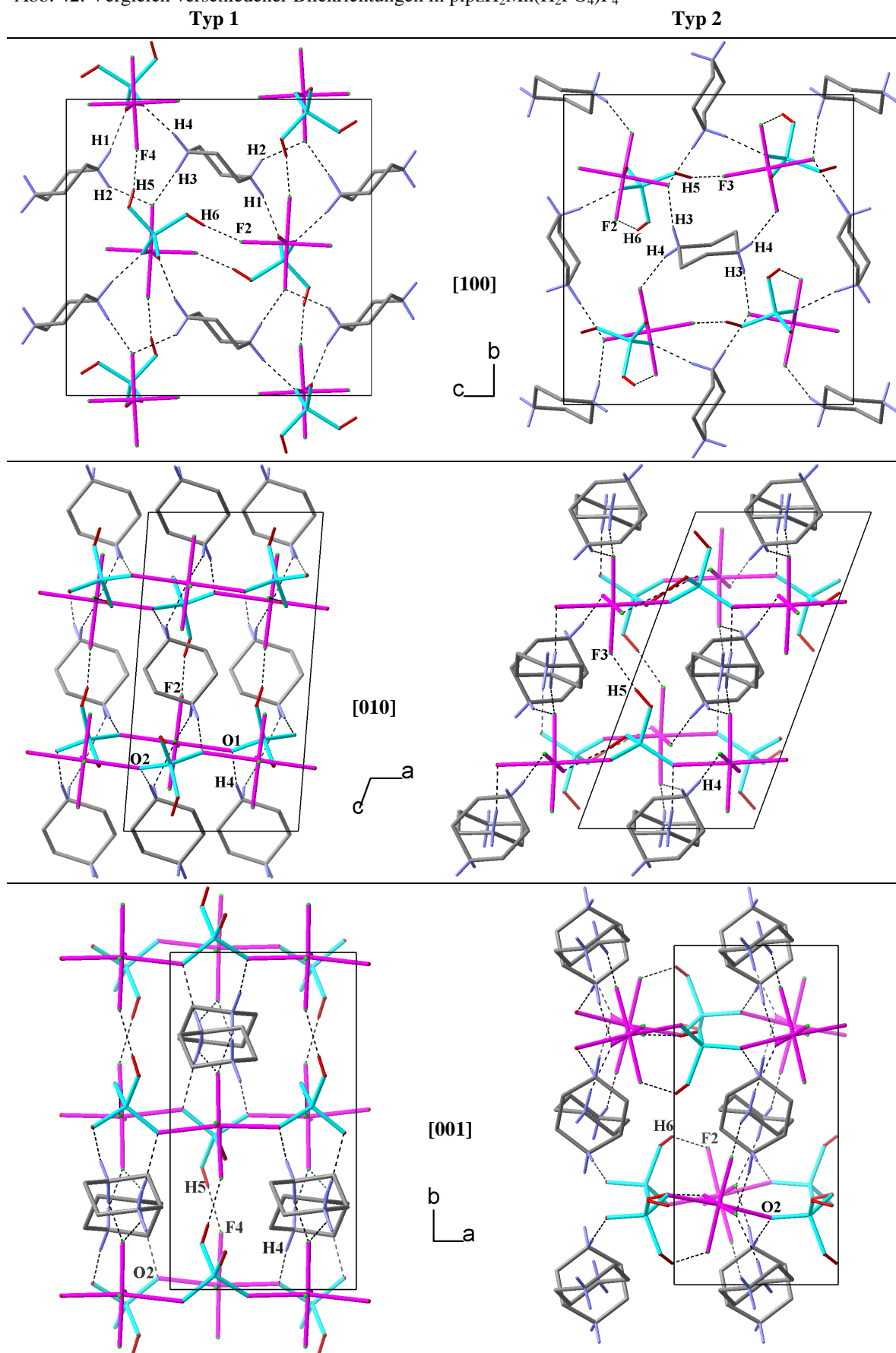


Abb. 42: Vergleich verschiedener Blickrichtungen in $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$



B.1.2.10 $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ /S12/

Strukturbestimmung

Ein violett gefärbter Einkristall der Titelverbindung wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Firma Enraf Nonius) bei RT mit MoK_α -Strahlung vermessen. Dabei wurden die Intensitätsdaten im 2θ -Bereich von 5.3° - 59.9° gesammelt. Die Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle wurden anhand von 25 Reflexen (39.9° - 45.5° 2θ) zu folgenden Werten verfeinert:

$$\begin{aligned} a &= 6.2297(4) \text{ pm}, & b &= 9.2346(6) \text{ pm}, & c &= 11.8362(7) \text{ pm}, \\ \alpha &= 98.343(6)^\circ, & \beta &= 100.747(7)^\circ, & \gamma &= 107.642(5)^\circ \end{aligned}$$

Die Messung erfolgte im ω -Scanmodus mit 3 Kontrollreflexen pro Stunde. Der Intensitätsabfall betrug dabei 0 %. Mit der Schweratommethode konnte die Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Die Lösung lieferte die Koordinaten des Mn-Atoms, der P-Atome sowie einiger Liganden. Nach anschließenden Verfeinerungen konnten aus Differenzfouriersynthesen die restlichen Atomlagen in das Modell übernommen werden.

Auffällig ist der große Auslenkungsfaktor von O8 ($U_{11} = 0.125(2) \text{ \AA}^2$), dem Sauerstoffatom des freien H_2PO_4^- -Ions. Da im Abstand von 69 pm zu O8 ein Restelektronendichtemaxima von $0.41 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ lag, wurde versucht, eine Lagefehlordnung von O8 zu verfeinern. Dies gelang auch, sogar mit freien anisotropen Auslenkungsfaktoren. Dabei war O8 zu 70 % und die fehlgeordnete Position zu 30 % besetzt, bei niedrigen Auslenkungsfaktoren für beide und besseren R-Werten. Da aber die Korrelationen bei der Verfeinerung zwischen beiden Atomen zu groß waren, wurde auf das Fehlordnungsmodell verzichtet.

Nach Einführung einer empirischen Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans konnten abschließend folgende R-Werte erreicht werden: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0289$ und $wR_2 = 0.0712$.

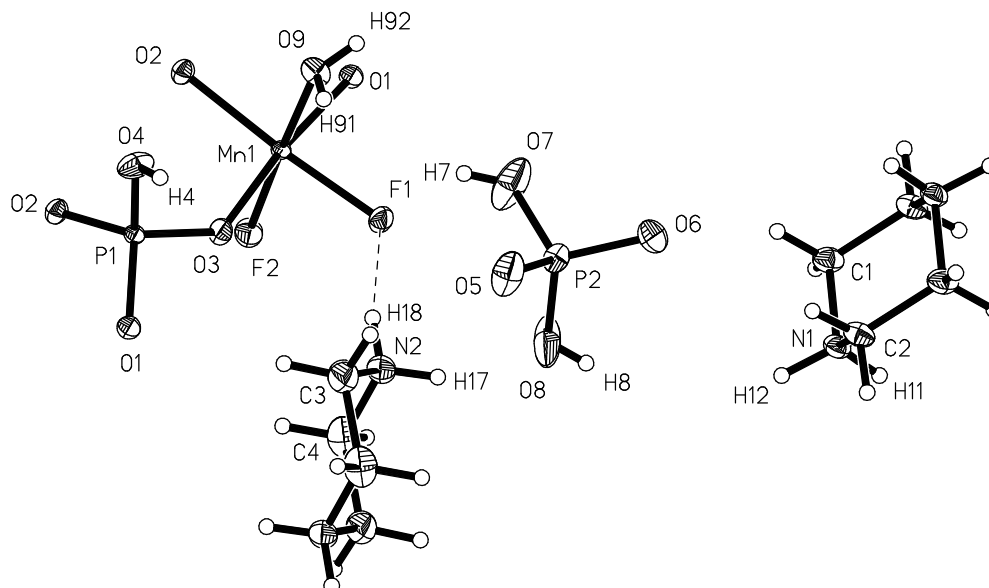
In Abb. 43 ist die zu Polyedern vervollständigte asymmetrische Einheit von $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ gezeigt. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind im Anhang in Tab. 62, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren in Tab. 77 zusammengefaßt.

Beschreibung der Kristallstruktur

Das Fluoridphosphat /S12/ kristallisiert mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei jedes Atom auf allgemeiner Lage sitzt. Da das Hauptmotiv der Struktur eine Doppelkette vom Typ $^1_\infty[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)_{3/3}]$ ist, kann man sie auch (analog zu Silikatstrukturen) als eine Bandstruktur bezeichnen. Die Doppelkette wird aus $\text{MnF}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern, welche über gemeinsame O-Atome

eckenverknüpft sind, gebildet (Abb. 44). Dabei ist jeder Oktaeder mit 3 Tetraedern verknüpft und umgekehrt.

Abb. 43: Asymmetrische Einheit von $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ mit vervollständigter Mn1-Koordination



In Bezug auf die Kettenverbindungen $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ (Typ1 und Typ2), kann man die Doppelkette auch als eine Kondensation zweier $^1_\infty[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_4]$ -Ketten betrachten. In $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ stehen sich zwei benachbarte $^1_\infty[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{F}_4]$ -Ketten, um Oktaeder und Tetraeder vesetzt, gegenüber. Schiebt man die beiden Ketten zusammen, erhält man die Doppelkette der Titelverbindung. Zwischen den Doppelketten liegen zusätzlich noch isolierte Dihydrogenphosphationen und die Piperaziniumionen.

Die $\text{MnF}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ -Oktaeder mit Mn1 als Zentralatom sind durch den Jahn-Teller-Effekt in Richtung der nicht verbrückend wirkenden Fluor–Mangan–Wasser-Achse (F2–Mn1–O9) gestreckt. Die Oktaederstreckung wäre auch in Richtung der verbrückenden O1–Mn1–O3-Achse denkbar. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt, daß eine terminale Mn–O-Bindung mit Wasserligand schwächer ist als eine verbrückende Mn–O-Bindung mit Hydrogenphosphatligand. Die Verzerrung ist stark asymmetrisch, was sich in der Bindungslängendifferenz von 16 pm ($\text{Mn1–O9} - \text{Mn1–F2}$) widerspiegelt (Tab. 32). Letztere ist vergleichbar mit isolierten $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Ionen, wo die Jahn-Teller-Verzerrung ebenfalls in der $\text{H}_2\text{O–Mn–F}$ -Achse liegt. In $\text{N,N'–DMenH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27, 46] z.B. ist die Mn–O-Bindung (227.1 pm) um 16.8 pm länger als die Mn–F-Bindung (210.3 pm). Der Jahn-Teller-Effekt bewirkt also in Achsen mit unterschiedlichen Liganden eine Verstärkung der Unterschiede in den Bindungslängen. In den $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Anionen von o- und m-Phen $\text{H}_2[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ [26] beträgt z.B. die entsprechende Differenz nur 11 pm.

Die drei zu den HPO_4^- -Ionen verbrückenden Mn–O-Bindungen (O1, O2, O3) sind mit $<190.7 \text{ pm}>$ erstaunlicherweise fast identisch. Eigentlich würde man für die Achse O1–Mn1–O3 im Vergleich zu Mn–O2 längere Mn–O-Bindungen erwarten, da in Transposition zum O2 das terminale F1 steht und außerdem keines der drei O-Atome (O1, O2, O3) als Akzeptor einer Wasserstoffbrücke fungiert.

Die Doppelketten verlaufen durch das Symmetriezentrum in 0 0 0 parallel zur a-Achse. Sie werden durch Wasserstoffbrücken über die Piperaziniumkationen und H_2PO_4^- -Ionen verbrückt (Abb. 45). Die Kationen und H_2PO_4^- -Ionen sind ebenfalls parallel zur a-Achse in Stapeln ausgerichtet. Dabei liegen die Kationenstapel auf den Symmetriezentren der Zellkanten, während die H_2PO_4^- -Ionen paarweise über H-Brücken verknüpft in der Mitte der Elementarzelle gestapelt sind. Dadurch ist eine Doppelkette von vier Kationenstapeln und vier H_2PO_4^- -Ionen-Doppelreihen umgeben.

Die H-Brücken der Piperaziniumkationen sind erwartungsgemäß schwächer als die der Phosphationen (Tab. 31).

Tab. 31: H-Brücken in $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Donator	H	Akzeptor	D...A [pm]	D–H [pm]	H...A [pm]	D–H...A [°]
Piperaziniumion...Doppelkette						
N1	H11	O9	297.8(2)	85(3)	215(2)	164(2)
N1	H12	F2	266.2(2)	95(4)	171(4)	176(3)
N2	H17	F1	289.1(2)	87(3)	219(3)	137(2)
N2	H18	F1	271.3(2)	87(4)	188(4)	162(4)
H_2PO_4^- -Ion... Doppelkette						
O8	H8	F2	243.7(3)	69(3)	175(4)	172(4)
Doppelkette... H_2PO_4^- -Ion						
O4	H4	O6	250.8(2)	84(4)	168(4)	173(4)
O9	H91	O5	265.9(2)	83(4)	183(4)	173(3)
O9	H92	O6	271.7(2)	75(3)	200(3)	160(4)
H_2PO_4^- -Ion... H_2PO_4^- -Ion						
O7	H7	O5	255.8(3)	75(5)	181(5)	175(5)

Abb. 44: Doppelkette mit H-Brücken in $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$

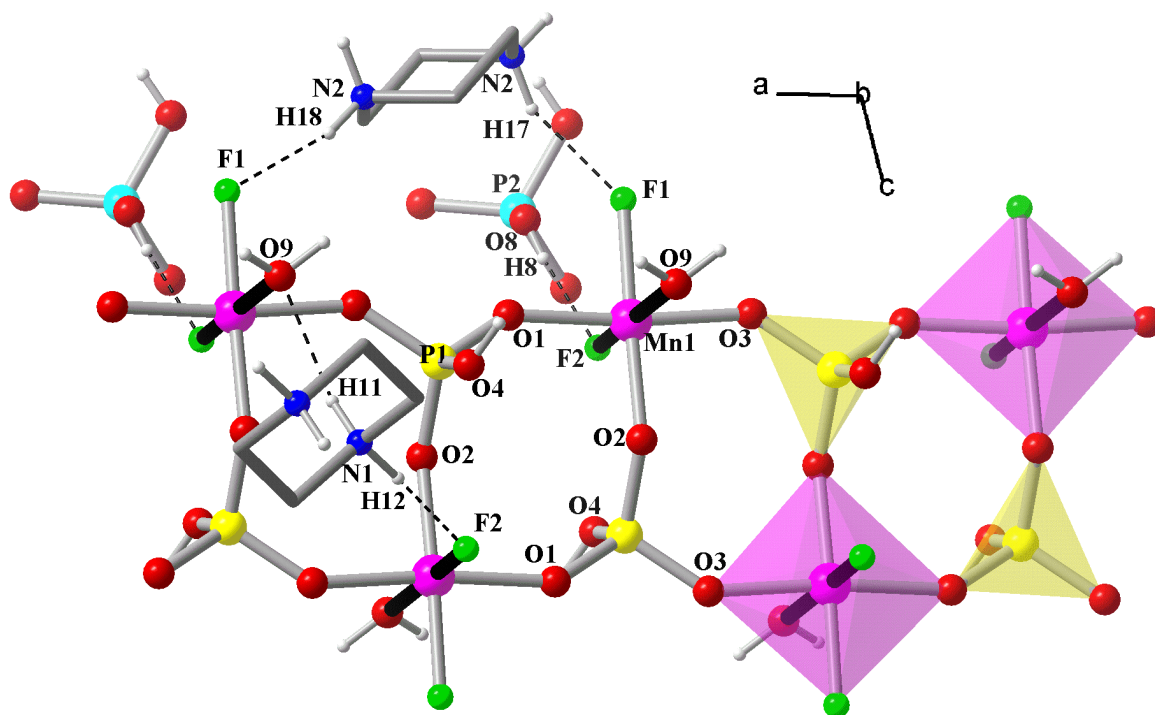
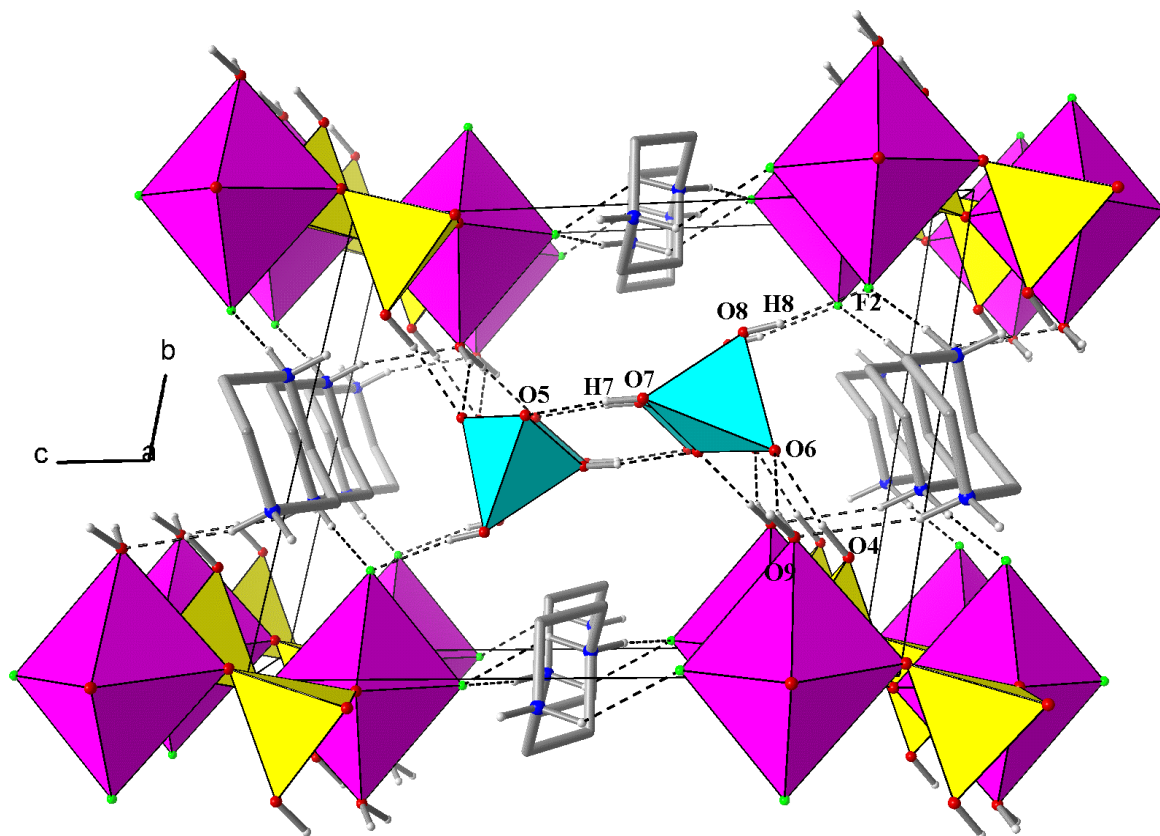


Abb. 45: Kettenpackung in $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$



Tab. 32: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Mn1-Umgebung		P1-Umgebung		P2-Umgebung	
Mn1-O9	226.0(1)	P1-O4	155.0(1)	P2-O8	155.5(2)
Mn1-F2	210.0(1)	P1-O3	152.7(1)	P2-O7	154.8(2)
Mn1-O3	190.9(1)	P1-O2	152.6(1)	P2-O6	150.7(2)
Mn1-O2 ^b	190.7(1)	P1-O1	152.5(1)	P2-O5	149.9(2)
Mn1-O1 ^a	190.4(1)	O4-H4	84(3)	O7-H7	75(4)
Mn1-F1	186.8(1)			O8-H8	69(4)
O9-H91	83(3)	O1-P1-O2	112.71(7)	O5-P2-O6	114.70(9)
O9-H92	75(3)	O1-P1-O4	110.77(8)	O5-P2-O7	110.13(10)
		O2-P1-O3	110.70(8)	O6-P2-O7	109.14(11)
F2-Mn1-O9	174.90(5)	O3-P1-O4	110.58(8)	O6-P2-O8	109.11(9)
O1 ^a -Mn1-O3	174.12(5)	O2-P1-O4	106.94(8)	O5-P2-O8	108.55(13)
F1-Mn1-O2 ^b	173.72(5)	O1-P1-O3	105.20(7)	O7-P2-O8	104.74(14)
O2 ^b -Mn1-F2	98.50(5)	P1-O4-H4	120(2)	P2-O7-H7	117(3)
O2 ^b -Mn1-O3	93.59(5)			P2-O8-H8	116(3)
O1 ^a -Mn1-O9	92.43(6)	Abstände in den Piperaziniumkationen			
O1 ^a -Mn1-O2 ^b	92.28(5)	N1-C2	148.9(2)	N2-C4	148.3(3)
O1 ^a -Mn1-F2	91.76(5)	N1-C1	149.1(2)	N2-C3	148.6(3)
F1-Mn1-O9	89.47(5)	N1-H11	86(3)	N2-H17	87(3)
O3-Mn1-O9	88.30(6)	N1-H12	95(3)	N2-H18	87(4)
F1-Mn1-O1 ^a	87.85(5)	C1-C2 ^d	151.6(3)	C3-C4 ^e	150.1(3)
F1-Mn1-F2	87.77(5)	C1-H13	98(3)	C3-H19	91(3)
O3-Mn1-F2	87.24(6)	C1-H14	97(3)	C3-H20	92(3)
F1-Mn1-O3	86.33(5)	C2-C1 ^d	151.6(3)	C4-C3 ^e	150.1(3)
O2 ^b -Mn1-O9	84.25(5)	C2-H15	88(3)	C4-H21	99(4)
H91-O9-H92	103(3)	C2-H16	96(2)	C4-H22	95(3)
Brückenwinkel					
P1-O1-Mn1 ^c	142.29(8)	P1-O2-Mn1 ^b	141.15(8)	P1-O3-Mn1	137.00(8)
Winkel in den Piperaziniumkationen					
C2-N1-C1	111.25(14)	N1-C2-C1 ^d	111.29(15)	N2-C3-C4 ^e	109.68(18)
C2-N1-H11	107.0(18)	N1-C2-H15	106.5(17)	N2-C3-H19	107(2)
C1-N1-H11	109.2(18)	C1 ^d -C2-H15	114.2(17)	C4 ^e -C3-H19	110(2)
C2-N1-H12	105.8(19)	N1-C2-H16	106.9(14)	N2-C3-H20	105(2)
C1-N1-H12	108.6(19)	C1 ^d -C2-H16	109.9(14)	C4 ^e -C3-H20	114(2)
H11-N1-H12	115(3)	H15-C2-H16	108(2)	H19-C3-H20	111(3)
N1-C1-C2 ^d	110.01(15)	C4-N2-C3	111.21(17)	N2-C4-C3 ^e	109.81(18)
N1-C1-H13	110.5(16)	C4-N2-H17	110.3(18)	N2-C4-H21	116(2)
C2 ^d -C1-H13	110.4(16)	C3-N2-H17	106.4(18)	C3 ^e -C4-H21	106(2)
N1-C1-H14	106.3(15)	C4-N2-H18	109(2)	N2-C4-H22	109.1(17)
C2 ^d -C1-H14	112.5(15)	C3-N2-H18	112(2)	C3 ^e -C4-H22	112.1(17)
H13-C1-H14	107(2)	H17-N2-H18	108(3)	H21-C4-H22	103(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

a = x+1,y,z

b = -x+1,-y+2,-z+2

c = x-1,y,z

d = -x+1,-y+1,-z

e = -x,-y+2,-z+1

B.1.2.11 Spektroskopische Untersuchungen an Piperaziniumverbindungen

Ligandenfeld-Spektren

Die in Abb. 46 dargestellten LF-Spektren einiger Piperaziniumverbindungen sind nach aufsteigendem Energiewert für den Übergang ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ (Bande I) sortiert. Das Spektrum von $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$ /S9/ zeigt bei 19160 cm^{-1} eine scharfe Bande, die dem spinverbotenen Übergang vom ${}^5B_{1g}$ -Grundzustand zum ${}^3A_{2g}$ -Zustand zugeordnet werden kann. Dies geschah durch Vergleich mit dem in [3] veröffentlichten Tanabe-Sugano-Diagramm. Danach müßte die bei 22980 cm^{-1} auftretende Bande dem ebenfalls verbotenen Übergang zum ${}^3B_{1g}$ -Zustand entsprechen. Der ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$ -Übergang ist in /S9/ nicht so genau definiert, weil die Bande durch den relativ intensiven Übergang (3E_g) überlagert wird und dadurch der erlaubte leicht zu höheren Wellenzahlen (zwischen den beiden spinverbotenen) verschoben erscheint. Ein zusammenfassender Vergleich mit anderen LF-Spektren erfolgt in Kap. B.3.

Bandenzuordnung:

Spektrum	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$	Term-Aufspaltung			Farbe des Pulvers	<Oktaeder- streckung> [%]
	Bande I [cm^{-1}]	Bande II [cm^{-1}]	Bande III [cm^{-1}]	Δ [cm^{-1}]	$2\delta_1$ [cm^{-1}]	δ_2 [cm^{-1}]		
/S12/	12180	17360	(18800)	(12230)	6090	(480)	violett	14.9
/S10/	12600	17800	20600	13367	6300	933	dunkelrosa	19.1
/S5/	13300	18100	21340	13610	6650	1080	hellbraun	18.4
/S7/	14200	(18740)	(20800)	(13013)	7100	(687)	braun	17.7
/S9/	15520	17800	(22040)	(12867)	7760	(1413)	grauschwarz	16.0

Werte in Klammer sind nicht so genau definiert wie die anderen

/S12/ = $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ /S10/ = $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ -Typ 1

/S5/ = $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S7/ = $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S9/ = $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$

IR-Spektren

Von allen bisher bekannten Piperaziniumverbindungen wurden IR-Spektren aufgenommen. Jedoch können hier nicht alle abgebildet werden (Abb. 47, Abb. 48), da einige auf dem Nicolet-Spektrometer gemessen wurden, welches keine Ausgabe von HPGL-Files ermöglicht. In Tab. 33 und Tab. 34 sind aber die entsprechenden Daten mit aufgeführt.

Abb. 46: Ligandenfeldspektren einiger Piperaziniumverbindungen

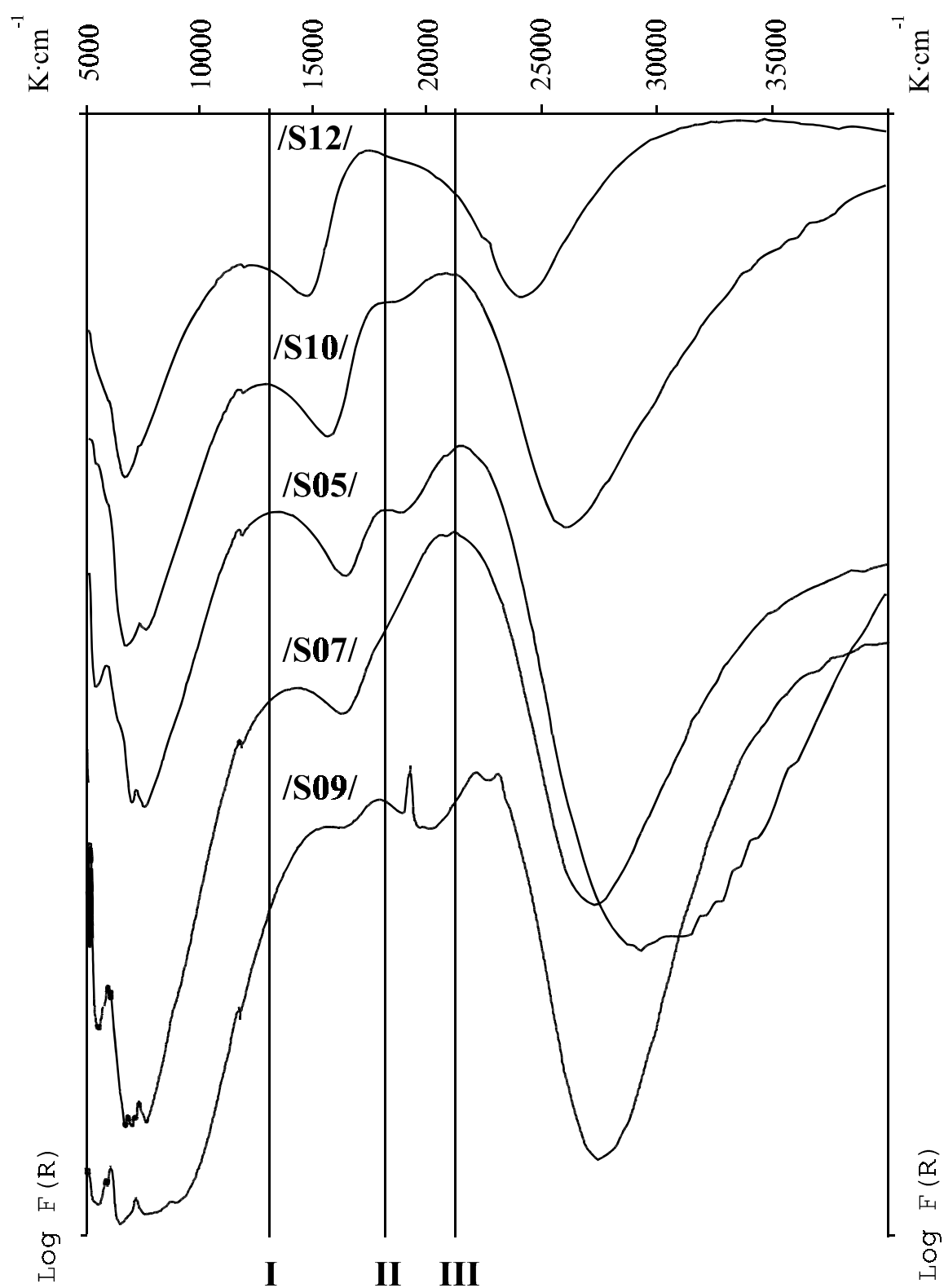
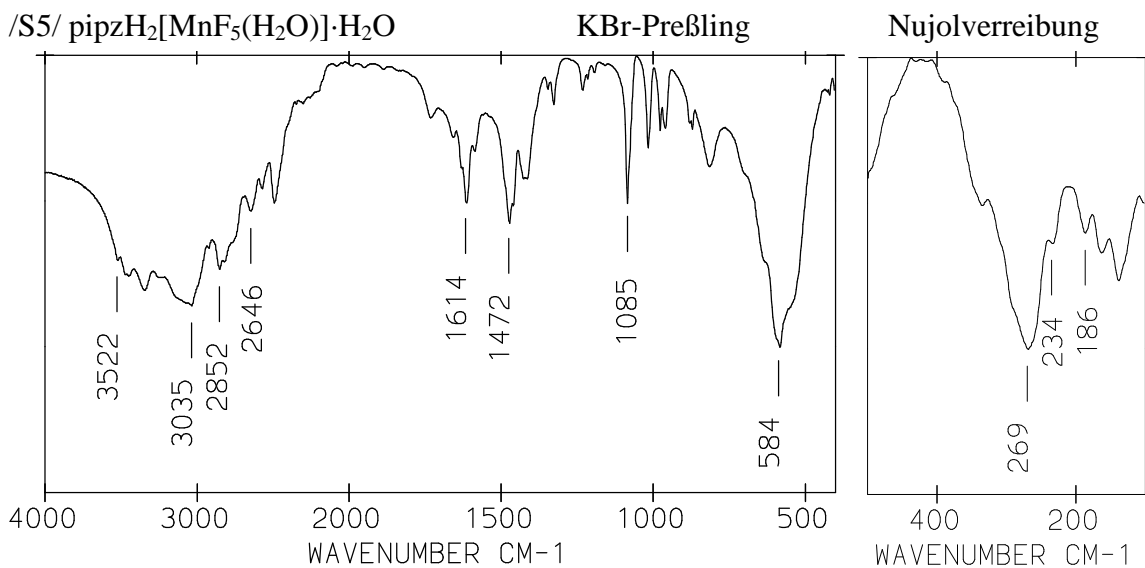
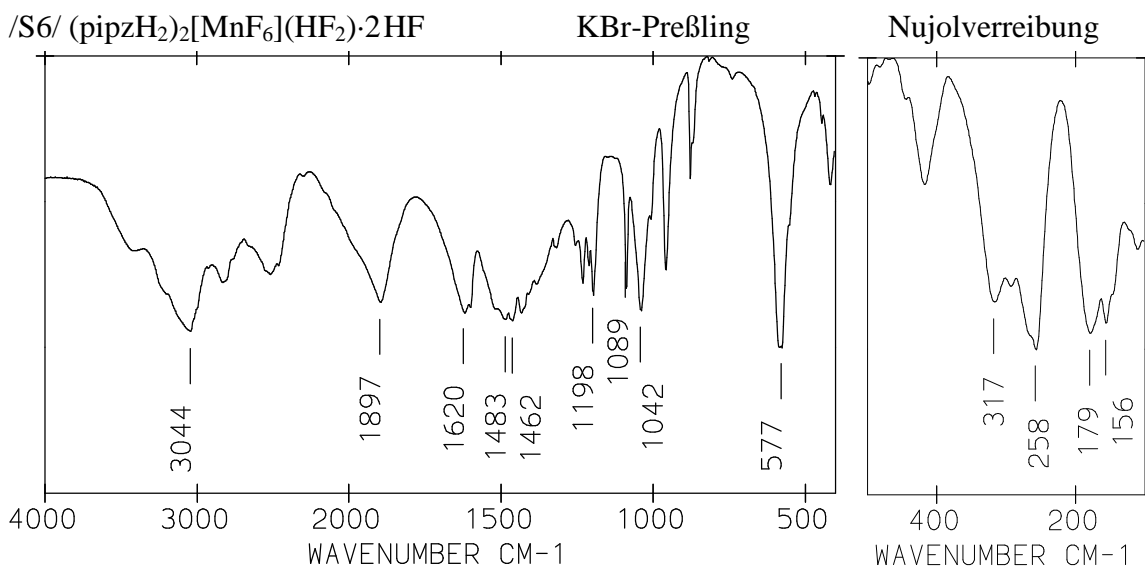


Abb. 47: IR-Spektren von /S5/-/S7/

/S5/ $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$



/S6/ $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2)\cdot 2\text{HF}$



/S7/ $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

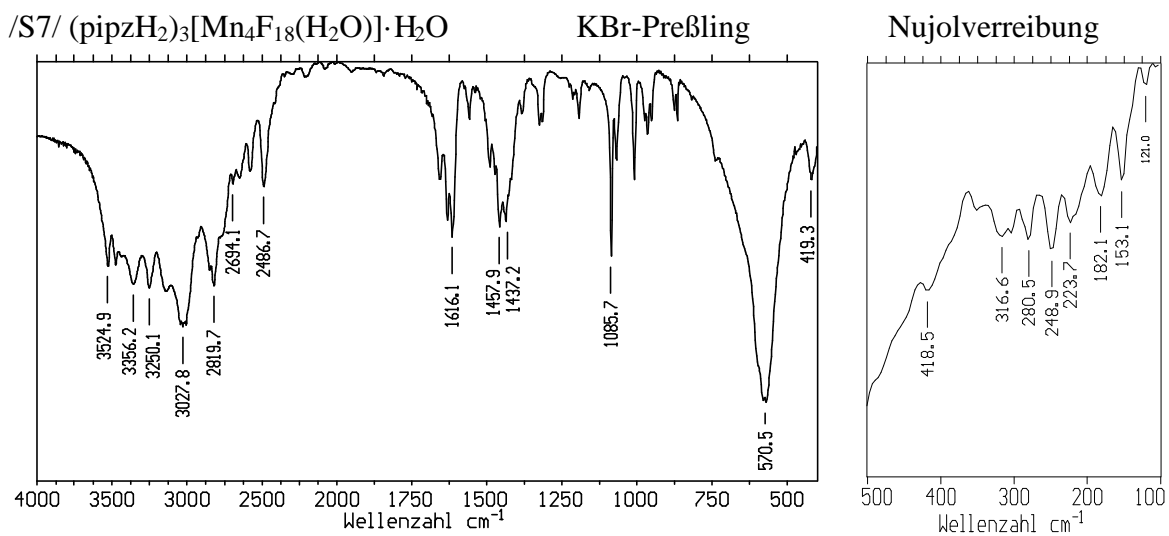
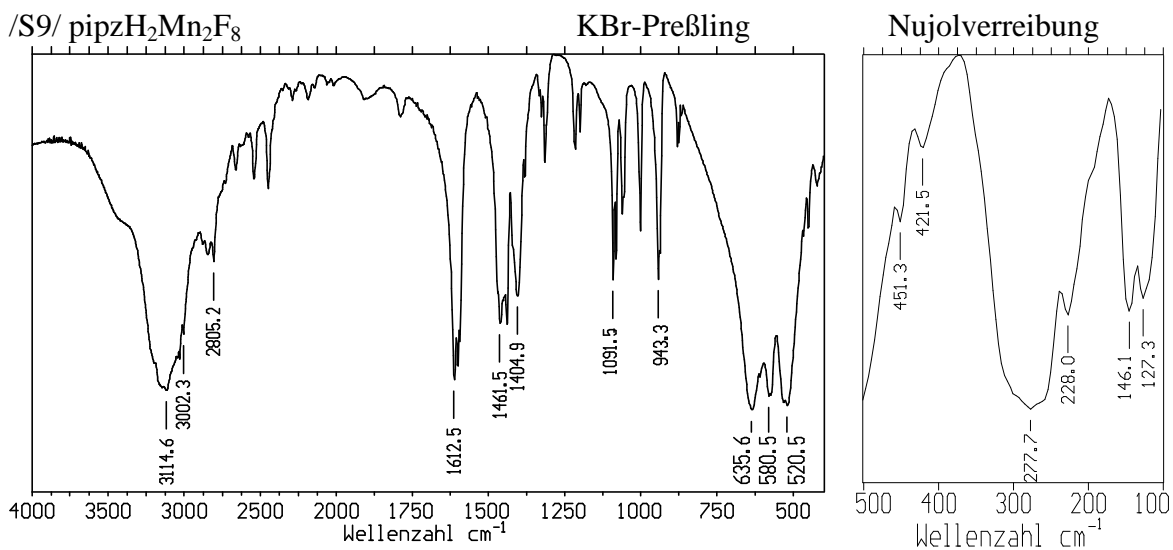
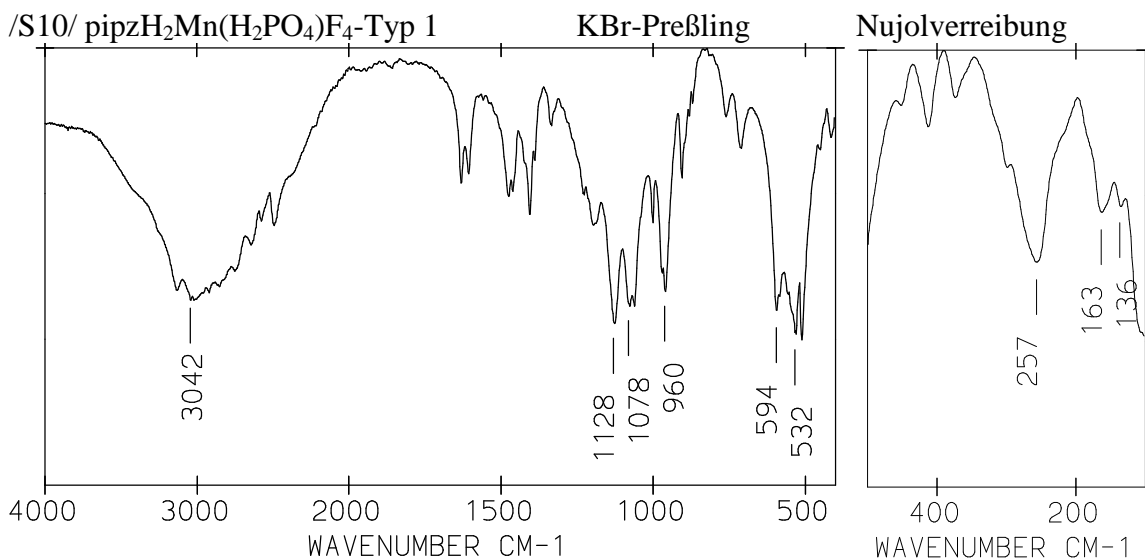


Abb. 48: IR-Spektren von /S9/, /S10/ und /S12/

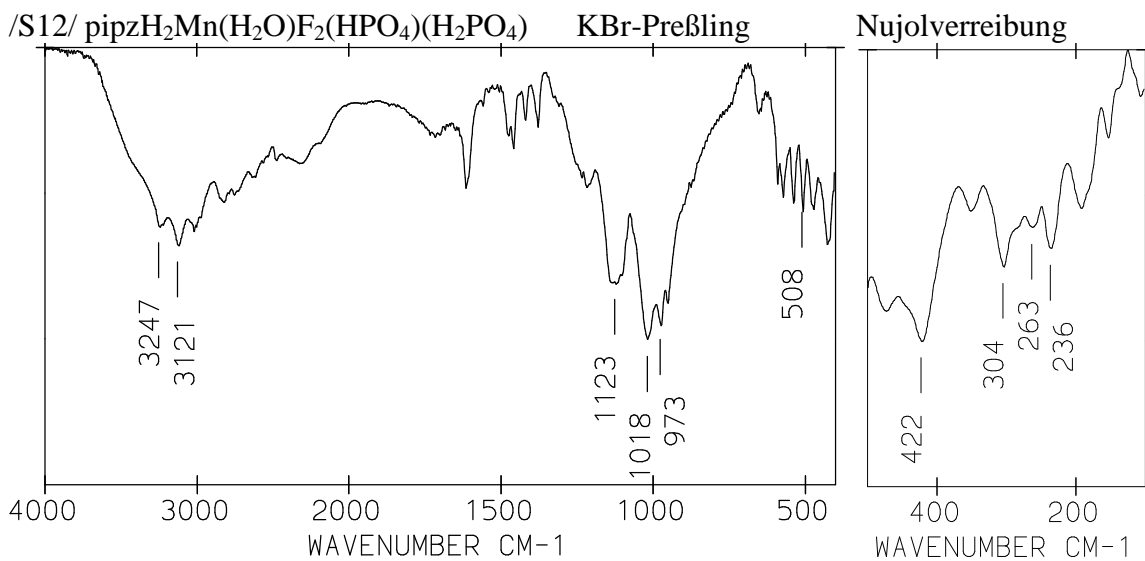
/S9/ $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$



/S10/ $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4\text{-Typ 1}$



/S12/ $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$



Tab. 33: IR-Daten von pipzH₂-Verbindungen ohne PO₄ (Wellenzahlen [cm⁻¹]) mit möglichen Zuordnungen der Banden

Aufnahme	/S4/ Nujol-Verr.	/S5/ KBr-Preßl.	/S6/ KBr-Preßl.	/S7/ KBr-Preßl.	/S8/ Nujol-Verr.	/S9/ KBr-Preßl.	vgl. 1* KBr-Preßl.	vgl. 2** KBr-Preßl.
v(H ₂ O) vom KBr		3522 s	3430 m			3400 m, sh		
v(H ₂ O) frei	3498 s	3451 s		3525 s 3474 s	3526 m			
v (H ₂ O) koordiniert	3343 vs, b	3347 s		3356 s 3250 s	3327 m 3171 s	3115 vs, b		3371 vs, b
v (NH ₂)	3071 s	3035 s, b	3044 s, b	3129 s	3057 s	3002 s	3032 vs, b	3029 s
v(CH ₂) + v(NH ₂)	3048 s Nujol v. 2751 s	2852 s	2834 s	3028 vs, b 2820 s	Nujol v. 2810 s	2845 s 2805 s 2728 m	3015 vs 2843 s 2798 s	2920 m 2852 s 2791 m
NH ₂ -Kombinations- schwingungen + andere	2685 m 2662 m 2585 m 2506 m	2646 m 2574 m 2494 m	2523 s, b	2694 m 2648 m 2582 m 2487 m	2670 m 2594 m 2552 m 2463 m	2662 m 2543 m 2448 m 2288 w 2188 w	2665 m 2609 m 2547 m 2460 m 2191 w 2105 w 2034 w	2537 w 2447 w
		1732 w	1897 s, b			1909 w, b 1790 w	1907 w	
δ(H ₂ O)	1651 s	1659 w		1658 m 1631 s	1643 m			1646 m, b
δ(H ₂ O) + pipzH ₂ δ(NH ₂)	1620 s	1614 m 1587 w	1620 s 1599 s	1616 s	1607 s 1595 s	1612 vs 1602 s 1595 s	1589 s	1598 s 1588 s
δ(NH ₂) ?				1559 w 1491 m	1545 m, b 1535 m, b		1517 vs, b	
δ(CH ₂)	Nujol v. 1400 m	1472 s, b 1426 m, b	1483 s, b 1462 s 1434 s	1458 s 1437 s	Nujol v. 1405 s	1462 s, b 1440 s 1405 s	1470 vs 1434 s	1452 s
τ(CH ₂)	Nujol v.	1346 w 1327 m	1385 m 1317 m	1384 w 1325 w 1316 w	Nujol v.. 1339 m 1316 m	1382 m 1327 w 1316 m	1380 s 1337 m	1386 m 1328 m
v(CN)	1231 m 1169 w 1155 w 1088 m	1085 s	1255 m 1232 m 1211 m 1198 s 1089 s	1215 w 1194 w 1086 s	1198 m 1159 m 1086 s	1215 m 1200 m 1092 s 1081 s	1269 s 1209 m 1184 s 1089 s	1210 w 1087 s

Aufnahme	/S4/ Nujol-Verr.	/S5/ KBr-Preßl.	/S6/ KBr-Preßl.	/S7/ KBr-Preßl.	/S8/ Nujol-Verr.	/S9/ KBr-Preßl.	vgl. 1* KBr-Preßl.	vgl. 2** KBr-Preßl.
pipzH ₂	1076 m 1007 m	1017 m	1042 s 1007 m	1069 m 1009 m	1067 m 1011 m	1062 m 1001 m	1074 s 1026 m	1061 m 1008 m
v (CC) + ρ(CH ₂)	970 m 937 vw 918 vw 882 w 874 w	977 m 960 m sh 872 m	958 m 878 m	974 w 965 w 952 w 877 w 866 w	 880 w 868 w	943 s 881 m 876 m	964 m 885 m	951 m 867 m
pipzH ₂		814	741 w	740 sh	773 vw		772 w, sh	742 s, b
v(MnO) + v(MnF)	627 s, b 575 vs	635 s, sh 584 vs 544 vs, sh	 588 vs 577 vs	 579 vs 571 vs	621 s 586 vs 575 vs 523 s	636 vs 610 s 580 vs 532 vs 520 vs	606 s 581 vs 562 vs	613 vs 571 s 534 vs
Aufnahme		/S5/ Nujol-Verr.	/S6/ Nujol-Verr.	/S7/ Nujol-Verr.		/S9/ Nujol-Verr.	vgl. 1 Nujol-Verr.	vgl. 2 Nujol-Verr.
		419 390 w	445 w, sh 418 m	419 m		451 m 422 m		
lib. H ₂ O ?		336 m		348 w				363 m
+ v(MnF) + δ(MnF) u. a. Gitterschwingungen		269 s, b 234 m 186 m 163 m 138 m	317 s 294 s 258 s, b 179 s 156 s 111 m	317 w, b 302 w 280 w 249 w 224 w 182 w 153 w 121 vw		278 s, b 228 s 164 s 127 s	298 m 275 m 248 m 223 m, b 174 m, b 120 m	285 s, sh 268 s 204 s 139 m 127 m

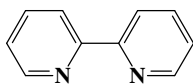
vgl. 1* = pipzH₂MnF₄(HF₂) **vgl. 2**** = pipzH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂].2H₂O Nujol v. = Bande durch Nujol verdeckt

Tab. 34: IR-Daten der Fluoridphosphate mit pipzH₂ als Gegenion

Aufnahme	/S10/ KBr-Preßl.	/S11/ Nujol-Verr.	/S12/ KBr-Preßl.		/S10/ KBr-Preßl.	/S11/ Nujol-Verr.	/S12/ KBr-Preßl.
v(H ₂ O) koordiniert			3247 s	pipzH ₂		1086 s	
v(POH)	3132 s	sh	3121 s	+ v _{as} (PO)	1078 s	1074 s	
v(NH ₂)	3042 s	3038 s	3020 s		1062 s	1061 s	
	3023 s, b				1002 m	1013 m	1018 vs
v(CH ₂) + v(NH ₂)	2924 s	Nujol v.		v (CC)	971 s		973 vs

	/S10/	/S11/	/S12/		/S10/	/S11/	/S12/
Aufnahme	KBr-Preßl.	Nujol-Verr.	KBr-Preßl.		KBr-Preßl.	Nujol-Verr.	KBr-Preßl.
	2854 s		2820 m	+ $\rho(\text{CH}_2)$	960 s	951 s	953 vs b
	2754 s	2735 s	2757 m	+ $\delta(\text{POH})$	906 m	907 w	
NH ₂ -Kombinations-	2647 m	2662 m		$\nu_s(\text{PO})$	882 w	878 m	
schwingungen		2637 m	2637 m		870 w	820 m	
+ andere	2581 m	2562 m		pipzH ₂	761 w	768 w	
	2496 m	2473 m			711 m		
		2199 w	2327 m, b	$\nu(\text{MnO})$			654 w
		1933 vw	1717 m, b	+ $\nu(\text{MnF})$	594 s	598 s, sh	591 m
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1632 m	1618 m	1615 m		586 s, sh*	586 s	572 m
$\delta(\text{NH}_2)$	1607 m	1593 m			559 s, sh*	569 s	
$\delta(\text{CH}_2)$	1475 m	Nujol v.	1475 m		532 vs	538 vs	537 m
	1462 m		1458 m		513 vs	513 vs	508 m
	1405 m	1406 w	1420 m	+ $\nu(\text{MnF})$	Nujol-Verr.		Nujol-Verr.
$\tau(\text{CH}_2)$	1390 m		1378 m	+ $\delta(\text{MnF})$	453 w		473 m
	1336 w, b	1333 w		u. a.	413 m		422 s
$\nu(\text{CN})$	1229 m	1233 s	1234 m		374 w		352 m
		1213 s	1218 m, b		299 m		304 m
	1197 m	1167 s			257 s		263 m
$\nu_{\text{as}}(\text{PO})$	1128 s	1134 s	1123 s, b				236 m
				Gitterschwingungen	163 m		192 m
					136 m		153 w

B.1.3 Verbindungen mit



(= 2,2'-bipy) als Liganden

Aus dem System 2,2'-bipy / Mn(III) / HF / H₂O / ist in der Literatur die Inselstruktur eines neutralen Gemischtligandkomplexes 2,2'-bipyMnF₃(H₂O) [44] bekannt. Im gleichen System mit H₃PO₄ konnten nun bei Versuchen, ob in stark saurer Lösung 2,2'-bipy auch als Kation fungieren kann, die Fluoridphosphate 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O /S13/ und 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F /S14/ erhalten und strukturell aufgeklärt werden. Beide wurden aus HF-saurer Mn(III)-Lösung (MnF₃·3H₂O als Mn(III)-Lieferant) mit unterschiedlicher Konzentration der Komponenten durch Gasphasendiffusion mit MeOH (für /S13/) bzw. EtOH (für /S14//) kristallisiert.

Insgesamt wurden die einzelnen Komponenten in folgenden molaren Mengenverhältnissen, bezogen auf ein Mol Mangan, variiert: 2,2'-bipy 4-6; HF 30-88; H₃PO₄ 0-44 Mol, wobei die Gesamtkonzentrationen der Reaktionslösungen ebenfalls in Stufen verändert

wurden. Im experimentellen Teil sind ausführliche Details zu den Darstellungen beschrieben.

B.1.3.1 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O /S13/

Strukturbestimmung

Eine erste Messung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 bei RT. Folgende monokline Elementarzelle wurde anhand von 25 ausgesuchten Reflexen (41.88-47.71° 2 θ) nach der Messung verfeinert:

$$a = 678.8(1) \text{ pm}, \quad b = 1091.5(1) \text{ pm}, \quad c = 1781.0(1) \text{ pm}, \quad \beta = 100.142(4)^\circ$$

Die Kristallstruktur konnte mit dem erhaltenen Datensatz zwar gelöst werden, jedoch wurde während der Messung beobachtet, daß einige Reflexe aufgespalten waren, was eine Verzwillingung vermuten ließ. Deshalb wurden orientierende Aufnahmen mit einer Präzessionskamera gemacht, die die Verzwillingung bestätigten.

Dabei handelt es sich um einen monoklinen Ebenenzwilling nach (001). In Abb. 49 sind die überlagerten reziproken Gitter und in Abb. 50 die Orientierungsbeziehung der realen Gitter wiedergegeben. Die eingezeichnete Spiegelebene m ist dabei das Zwillingselement. Eine solche Art der Verzwillingung wird als nicht-meroedrisch bezeichnet, da sich die Reflexe der beiden Individuen nicht vollständig überlagern [40]. Dies ist nur dann möglich, wenn das Zwillingselement weder in der Kristallklasse noch im Kristallsystem vorkommt. Da im monoklinen Kristallsystem eine Spiegelebene nur in (010) vorkommen kann und nicht in (001), ist die oben genannte Bedingung erfüllt.

Um die Verzwillingung zu lösen (Zuordnung der Reflexintensitäten zu den einzelnen Individuen), wurde eine erneute Messung auf einem Flächendetektorsystem (IPDS der Firma Stoe) bei RT durchgeführt. Die verwendete Detektordistanz von 50 mm ermöglichte einen 2 θ -Bereich von 7.46 bis 60.80°. In kleinen Schrittweiten (0.8°) wurde ein ϕ -Bereich von 0-250.4° gemessen. Mit dem Programm RECIPE [41] wurden die Orientierungsmatrizen der beiden Exemplare ermittelt. Dabei wurden die folgenden Gitterparameter erhalten (zum Vergleich CAD4-Messung):

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]
Hauptexemplar	679.4(1)	1091.4(1)	1788.1(2)	100.15(1)
Nebenexemplar	679.5(1)	1091.9(1)	1785.1(2)	100.09(1)
CAD4-Messung	678.8(1)	1091.5(1)	1781.0(1)	100.142(4)

Abb. 49: Überlagerung der reziproken Gitter des Ebenenzwillings nach (001) in $2,2'\text{-bipyMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

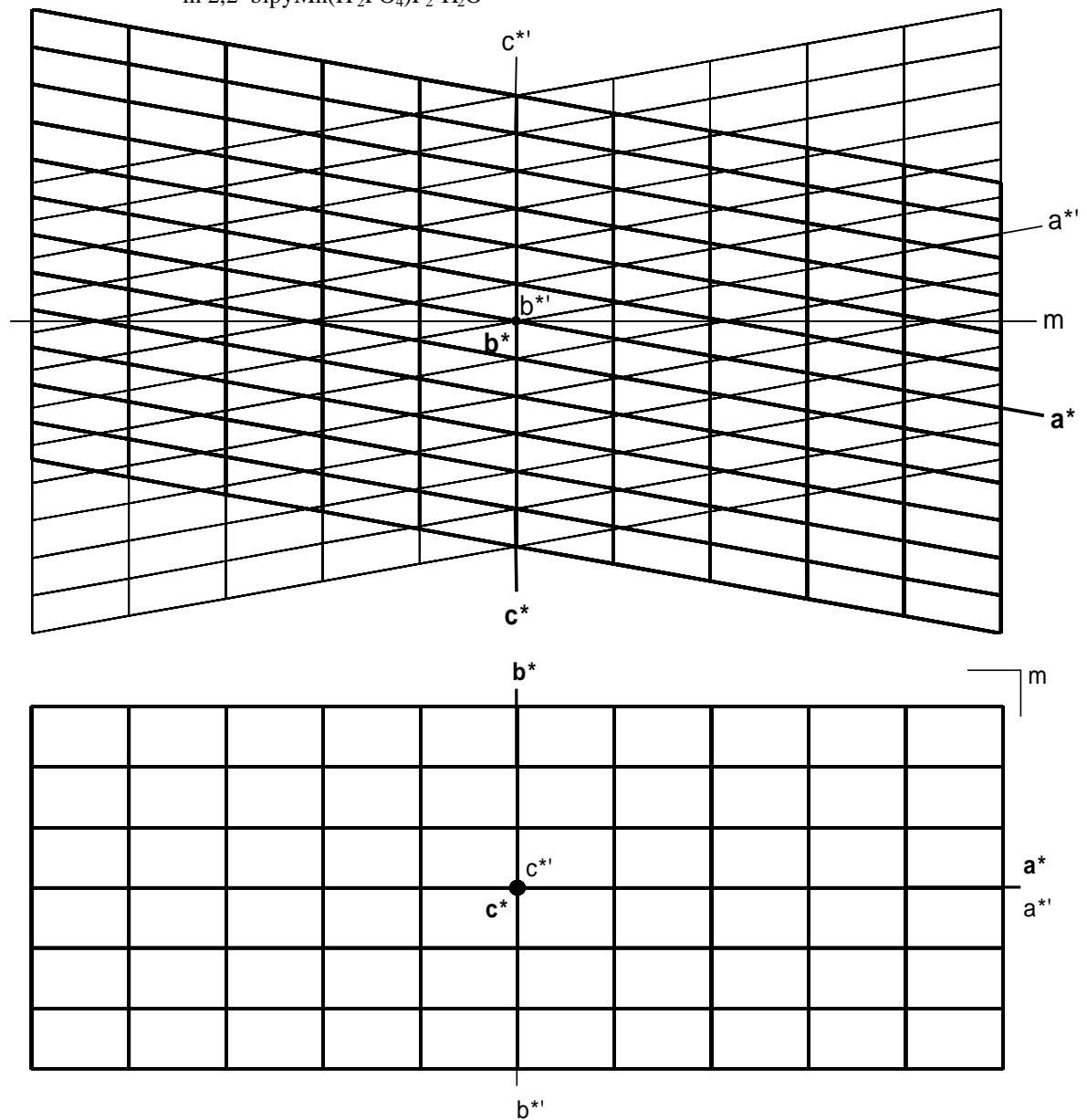
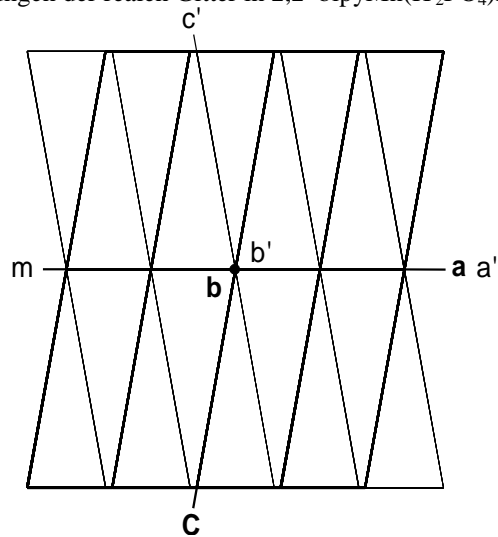


Abb. 50: Orientierungsbeziehungen der realen Gitter in $2,2'\text{-bipyMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Da die Zelle des Hauptexemplars leichte Unterschiede in c und β zum Nebenexemplar zeigt und die Zelle der CAD4-Messung die besten Standardabweichungen hat, wurde letztere für die spätere Strukturverfeinerung verwendet.

Die Integration erfolgte mit der Orientierungsmatrix des Hauptexemplars unter Verwendung eines dynamischen Reflexprofils von 13 bis 17 Pixeln Durchmesser. Der EMS-Wert betrug 0.015. Mit Hilfe des Programms TWINXLI [42] konnte eine Zuordnung der überlagerten Reflexe zu den einzelnen Exemplaren gemacht werden (HKLF 5-Format für SHELXL). Dafür wurde außer den beiden Orientierungsmatrizen der Reflexdurchmesser sowie ein Kriterium für Totalüberlappung (δ) benötigt. Die Berechnung des Reflexdurchmessers erfolgte analog zum Programm PROFILE, aber mit einem zusätzlichen Skalierungsfaktor versehen:

$$R = [A + (B \cdot \tan(\theta))] \cdot F \quad R = \text{Reflexdurchmesser [Pixel]} \quad A, B = \text{Profilparameter} \\ F = \text{Faktor}$$

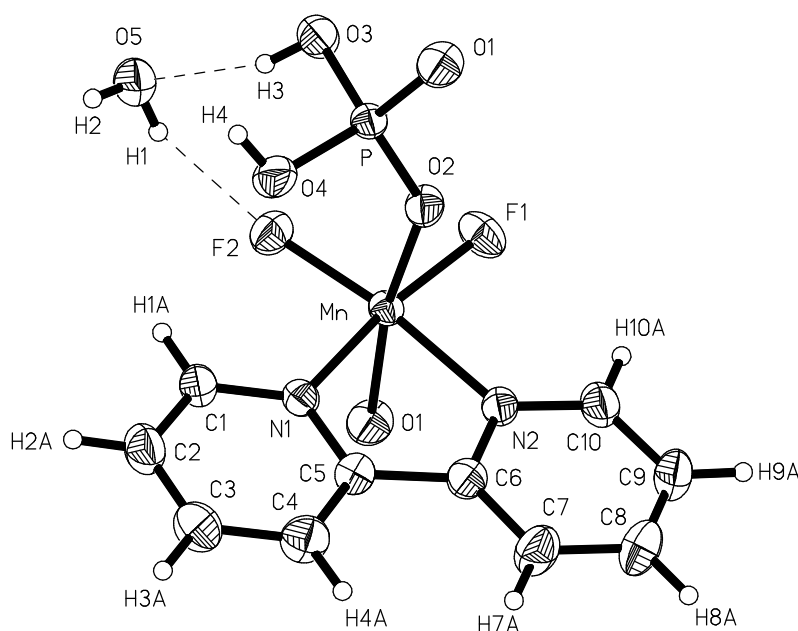
Die eingesetzten Werte $A = 12.514$, $B = 8.038$ und $F = 1$ ergaben, wie bei der Integration verwendet, einen Reflexdurchmesser von 13 bis 17 Pixeln. Für das Kriterium δ wurde 0.25 genommen. Die folgende Statistik zeigt das Ergebnis der Analyse:

Reflexe insgesamt:	19522 (100.0%)
nicht überlagert:	5535 (28.4%)
überlagert:	13987 (71.6%)
übernommen (Exemplar I+II):	3377 (17.3%)
eliminiert:	10610 (54.3%)
mittleres I/σ :	30.8

Die Strukturlösung mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ lieferte die Positionen des Mn- und P-Atoms sowie einiger Liganden. Nach anschließenden Verfeinerungen gegen die F_o^2 -Daten konnten aus den Differenzfouriersynthesen die restlichen Atome (sämtliche auf allgemeiner Lage) lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome am 2,2'-Bipyridin wurden als idealisierte Aromaten-H-Atome „reitend“ und mit gemeinsamen Auslenkungsfaktoren verfeinert. Das H-Atom H3 (im $H_2PO_4^-$ -Ion) wurde mit 85(3) pm an O3 fixiert. Insgesamt 11 Reflexe wurden in den letzten Verfeinerungsläufen verworfen, da sie offensichtlich geschädigt waren.

Nach Durchführung einer numerischen Absorptionskorrektur konnten im letzten Verfeinerungslauf folgende R-Werte erreicht werden: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0418$ und $wR_2 = 0.1123$. Das Zwillingsverhältnis betrug 16.7(1) zu 83.3(1) %. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang in Tab. 63, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren in Tab. 78.

Abb. 51: Asymmetrische Einheit von 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O



Beschreibung der Kristallstruktur

Die Titelverbindung kristallisiert in Form einer Kettenstruktur mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c.

Die Ketten werden aus eckenverknüpften PO₄-Tetraedern und MnO₂F₂N₂-Okaedern gebildet (Abb. 52). Interessanterweise sind die Ketten in /S13/ im Vergleich zu den bisher in dieser Arbeit beschriebenen Kettenstrukturen elektrisch neutral, da 2,2'-bipy nicht protoniert sondern als Chelatligand am Mn-Atom koordiniert ist. Die Verknüpfung der Oktaeder über die Tetraeder der Dihydrogenphosphat-Ionen wird durch die verbrückenden O-Atome O1 und O2 realisiert. Wie in pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 1 und -Typ 2 (/S10/, /S11/) mit gleicher Verknüpfung erfolgt Streckung der MnO₂F₂N₂-Okaeder durch den Jahn-Teller-Effekt entlang der Kettenrichtung, also mit ferrodistorativer Ordnung (Tab. 35). Asymmetrische Verzerrung der MnO₂F₂N₂-Okaedern ist auch schon ohne Jahn-Teller-Effekt gegeben, weil drei verschiedene Liganden am Zentralatom koordiniert sind. Da die F-Atome aufgrund der cis-ständigen N-Atome im 2,2'-bipy zwangsläufig in Transposition zu den N-Atomen stehen, sind die F-Mn-N-Achsen sehr stark unsymmetrisch. Die Bindungslängendifferenz Mn-F minus Mn-N beträgt <21.1 pm>. Auch die lange Achse O1-Mn-O2 ist mit einer Bindungslängendifferenz von 6.1 pm zwischen Mn-O2 und Mn-O1 unsymmetrisch. Interessanterweise sind die zugehörigen P-O-Bindungen P-O1 (149.7(2) pm) und P-O2 (150.2(1) pm) davon unbeeinflusst, da sie fast identisch sind. Ursache für die Schwächung der Mn-O2-Bindung (219.3(2) pm) ist die Akzeptorfunktion von O2 in der Wasserstoffbrücke zum Kristallwasser (O5-H2... O2).

Tab. 35: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O

Oktaedergeometrie um Mn		Tetraedergeometrie um P		Abstände im 2,2'-Bipyridin	
Mn-O2	219.3(2)	P-O1 ^a	149.7(2)	N1-C1	133.4(2)
Mn-O1	213.2(2)	P-O2	150.2(1)	N1-C5	135.8(2)
Mn-N2	204.3(2)	P-O3	156.7(2)	N2-C10	132.9(3)
Mn-N1	203.5(2)	P-O4	156.9(2)	N2-C6	135.5(2)
Mn-F1	183.9(1)	O3-H3	81(3)	C1-C2	137.6(3)
Mn-F2	181.8(1)	O4-H4	77(5)	C1-H1A	93.0
F2-Mn-N2	171.72(6)	O1 ^a -P-O4	113.01(11)	C2-C3	137.6(3)
O1-Mn-O2	170.69(7)	O2-P-O3	112.49(9)	C2-H2A	93.0
F1-Mn-N1	170.59(6)	O1 ^a -P-O2	112.39(9)	C3-C4	139.1(3)
F2-Mn-F1	96.48(6)	O1 ^a -P-O3	107.53(9)	C3-H3A	93.0
F2-Mn-O2	94.68(6)	O3-P-O4	105.70(9)	C4-C5	138.0(3)
F2-Mn-O1	94.63(7)	O2-P-O4	105.60(9)	C4-H4A	93.0
F2-Mn-N1	92.44(6)	P-O4-H4	109(3)	C5-C6	146.6(3)
F1-Mn-N2	91.77(6)	P-O3-H3	106(2)	C6-C7	138.6(3)
N1-Mn-O1	91.36(7)			C7-C8	137.5(4)
F1-Mn-O1	90.90(7)	Kristallwasser		C7-H7A	93.0
F1-Mn-O2	88.35(6)	O5-H1	79(6)	C8-C9	136.6(4)
N1-Mn-O2	87.94(6)	O5-H2	82(4)	C8-H8A	93.0
N2-Mn-O2	86.26(6)	H1-O5-H2	111(5)	C9-C10	139.5(3)
N2-Mn-O1	84.49(7)			C9-H9A	93.0
N1-Mn-N2	79.36(6)			C10-H10A	93.0
Brückenwinkel					
P ^b -O1-Mn	147.66(12)	C1-N1-Mn	124.65(12)	C10-N2-Mn	124.64(14)
P-O2-Mn	135.65(9)	C5-N1-Mn	115.65(12)	C6-N2-Mn	115.37(12)
Winkel im 2,2'-Bipyridin					
C1-N1-C5	119.69(16)	C5-C4-C3	119.54(19)	C6-C7-H7A	120.20(14)
C10-N2-C6	119.96(16)	C5-C4-H4A	120.23(12)	C9-C8-C7	119.4(2)
N1-C1-C2	121.96(18)	C3-C4-H4A	120.23(12)	C9-C8-H8A	120.28(13)
N1-C1-H1A	119.02(10)	N1-C5-C4	120.60(18)	C7-C8-H8A	120.28(13)
C2-C1-H1A	119.02(12)	N1-C5-C6	114.68(15)	C8-C9-C10	119.2(2)
C3-C2-C1	119.4(2)	C4-C5-C6	124.73(17)	C8-C9-H9A	120.39(13)
C3-C2-H2A	120.32(13)	N2-C6-C7	120.51(19)	C10-C9-H9A	120.39(14)
C1-C2-H2A	120.32(12)	N2-C6-C5	114.95(15)	N2-C10-C9	121.3(2)
C2-C3-C4	118.83(19)	C7-C6-C5	124.54(19)	N2-C10-H10A	119.36(12)
C2-C3-H3A	120.59(13)	C8-C7-C6	119.6(2)	C9-C10-H10A	119.36(14)
C4-C3-H3A	120.59(12)	C8-C7-H7A	120.20(13)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a = x-1,y,z b = x+1,y,z

Abb. 52: zwei benachbarte Ketten mit H-Brücken in 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O

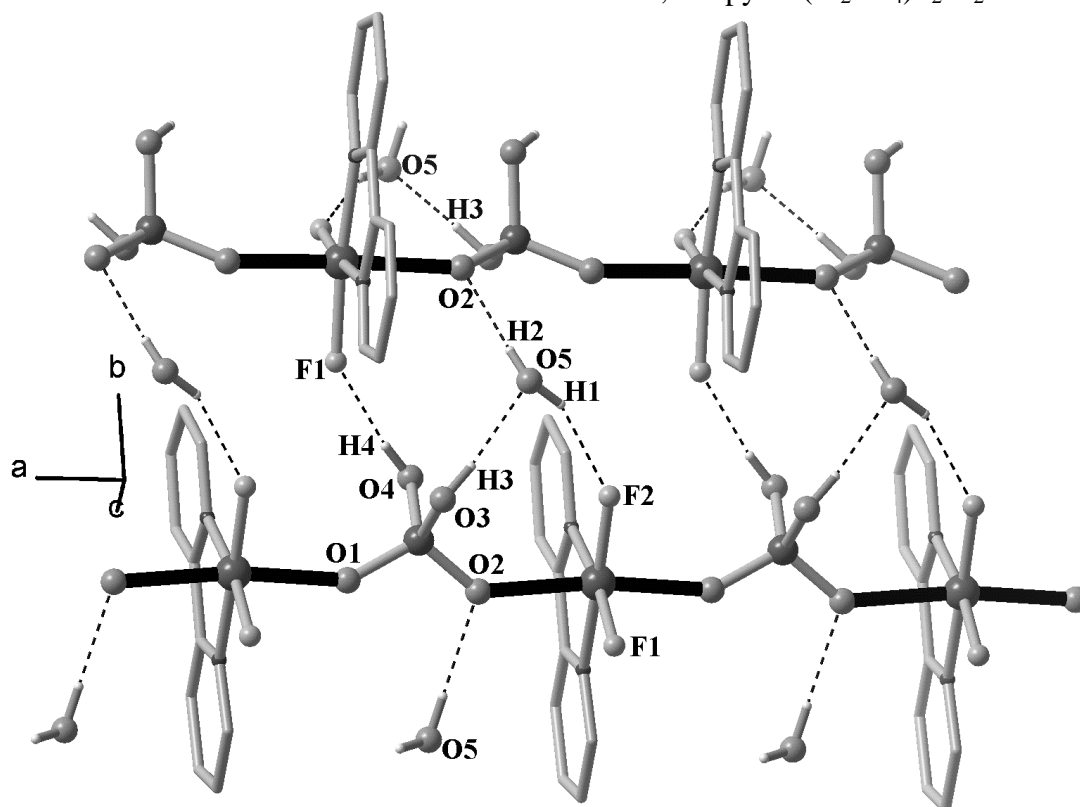
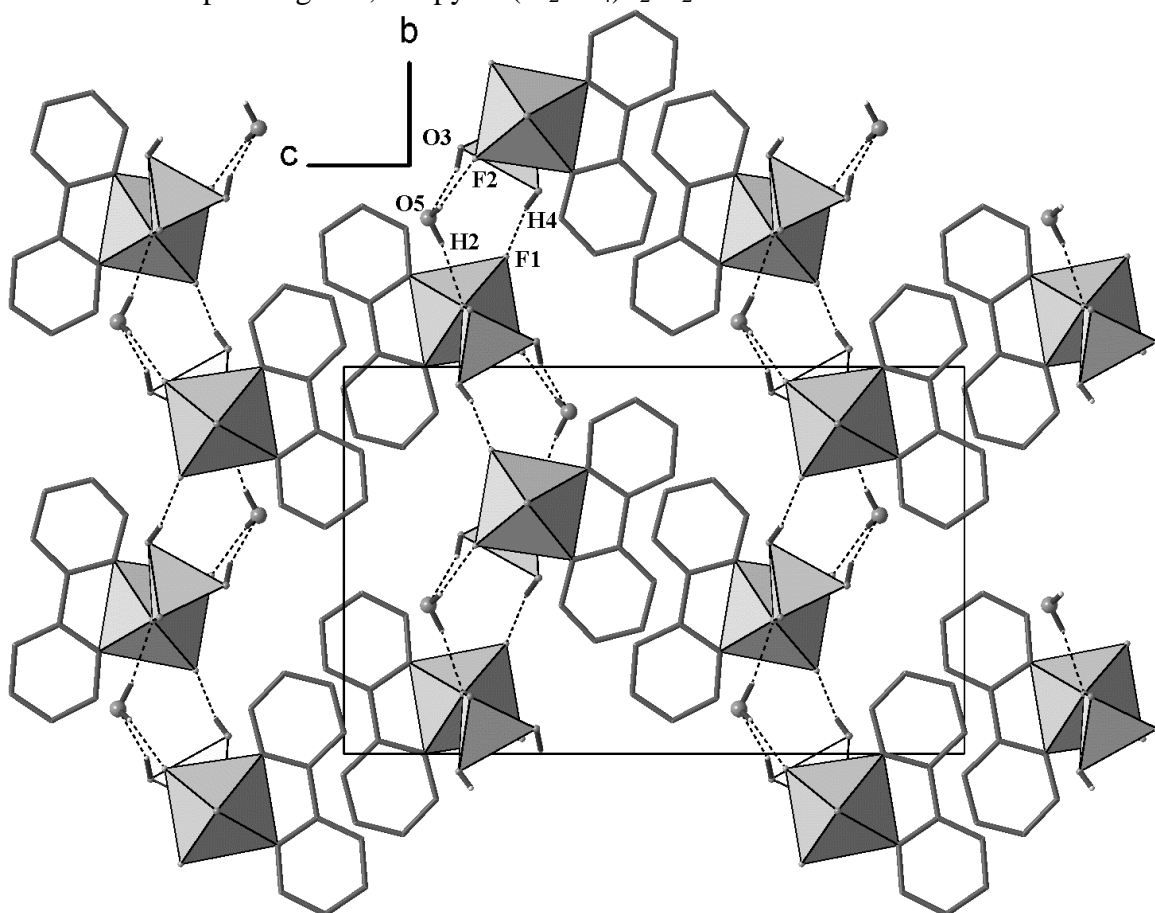


Abb. 53: Kettenpackung in 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O



Aus Tab. 36 kann man entnehmen, daß die H-Atome des Kristallwasser und des H_2PO_4^- Ions an jeweils einer Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Die Wasserstoffbrücken verknüpfen jeweils zwei benachbarte Ketten miteinander. Zusätzlich gibt es eine Verbrückung innerhalb einer Kette vom Oktaeder zum benachbarten Tetraeder über das Kristallwasser, wodurch Mn-O-P-O-O-F-Sechsringe entstehen. Die stärkste der Wasserstoffbrücken O4–H4... F1 ($\text{O}\cdots\text{F} = 255.1(2) \text{ pm}$) wird mit ein Grund für die versetzte Anordnung von Oktaedern und Tetraedern benachbarter Ketten sein.

Durch die Verknüpfung der Ketten über H-Brücken entstehen in der a-b-Ebene gewellte Schichten von Polyederketten (Abb. 53). Zwei benachbarte Schichten stehen sich dabei mit ihren 2,2'-bipy-Liganden gegenüber. Diese sind aber in Kettenrichtung [100] gegeneinander versetzt.

Eine ähnliche Kettenstruktur mit 2,2'-bipy als Chelatligand wird in der Kristallstruktur von 2,2'-bipyMn(H_2PO_4)₂F /S14/ realisiert. Ein Vergleich mit dieser soll daher im folgenden Kapitel erfolgen.

Tab. 36: H-Brücken in 2,2'-bipyMn(H_2PO_4)F₂·H₂O

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D–H [pm]	H... A [pm]	D–H... A [°]
O5	H1	F2	274.9(2)	78(7)	202(5)	156(6)
O5	H2	O2	281.3(2)	82(4)	200(5)	171(4)
O3	H3	O5	265.1(3)	81(4)	187(4)	162(3)
O4	H4	F1	255.1(2)	77(5)	180(5)	166(5)

B.1.3.2 2,2'-bipyMn(H_2PO_4)₂F /S14/

Strukturbestimmung

Ein roter plättchenförmiger Einkristall der Verbindung /S14/ wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens bei -50 °C vermessen. Mit ω -Scans wurden die Intensitätsdaten der Reflexe einer halben Kugel bis 55° 2 θ gesammelt. Anhand von 29 Reflexen (40.07 - 54.67° 2 θ) wurde folgende triklin Elementarzelle verfeinert:

$$a = 667.5(1) \text{ pm} \quad b = 1071.5(1) \text{ pm} \quad c = 1101.3(1) \text{ pm}$$

$$\alpha = 107.595(9)^\circ \quad \beta = 90.994(9)^\circ \quad \gamma = 95.784(8)^\circ.$$

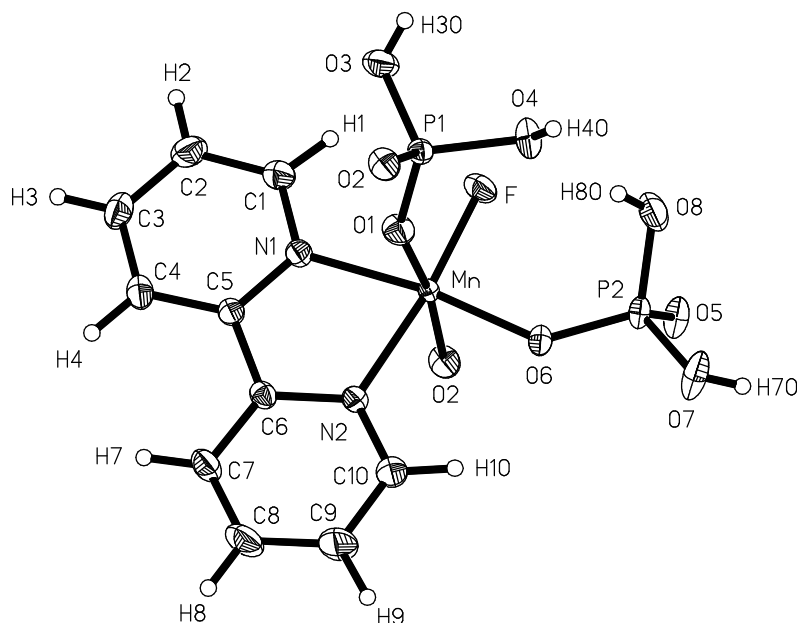
Zur Intensitäts- und Orientierungskontrolle wurden 3 Reflexe überprüft (nach jeweils 300 Reflexen). Ein Intensitätsabfall war dabei nicht zu beobachten. Für eine numerische Absorptionskorrektur wurden die Kristallflächen auf dem Diffraktometer vermessen. Die Strukturlösung gelang mit der Patterson-Methode in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Dabei konnten

die Mn-, P- und F-Atomlagen sowie einige O-Atomlagen gefunden werden. Aus den Differenzfouriersynthesen nach anschließenden Verfeinerungsläufen gegen die F_o^2 -Werte konnten alle restlichen Atome in das Strukturmodell übernommen werden. Nach Einführung einer Extinktionskorrektur ($\epsilon = 0.0012(8)$) und einer numerischen Absorptionskorrektur wurde die Kristallstruktur zu folgenden R-Werten verfeinert:

$R(I > 2\sigma(I)) = 0.0252$ und $wR_2 = 0.0705$.

Im Anhang (Tab. 63) befinden sich weitere Angaben zur Strukturbestimmung, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren sind in Tab. 79 aufgelistet.

Abb. 54: Asymmetrische Einheit von $2,2'\text{-bipyMn(H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$



Beschreibung der Kristallstruktur

$2,2'\text{-bipyMn(H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ /S14/ bildet eine ähnliche Kettenstruktur wie das Fluoridphosphat $2,2'\text{-bipyMn(H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S13/. In /S14/ ist ein terminaler F-Ligand von /S13/ gegen einen terminalen H_2PO_4^- -Liganden ausgetauscht. Da das H_2PO_4^- -Ion mehr Platz beansprucht als ein F-Atom, fehlt in /S14/ das Kristallwasser. Dadurch übernimmt in der Titelverbindung der ausgetauschte terminale H_2PO_4 -Ligand die Verbrückungsfunktion des Kristallwassers (in /S13/) zwischen den Ketten (Abb. 55 und Abb. 56). In Tab. 37 sind die Gitterkonstanten der beiden Verbindungen gegenübergestellt. Da in beiden Verbindungen die Ketten parallel zur a-Achse ausgerichtet sind, zeigt deren relativ gute Übereinstimmung, daß die Kettenlänge in beiden Verbindungen etwa gleich ist. Die völlig unterschiedlichen Werte der c-Achse und der Winkel sind auf ganz andere Packungsverhältnisse dieser Ketten in /S14/ gegenüber /S13/ zurückzuführen. Analog zu /S13/ ist in /S14/ jedes acide H-Atom an einer Wasserstoffbrücke beteiligt. Die Stärke der

H-Brücken ist von vergleichbarer Größe (Tab. 38). Allerdings gibt es in /S14/ mehr Wasserstoffbrücken innerhalb einer Kette (O4–H4O... O5 und O8–H8O... O4).

Tab. 37: Vergleich der Gitterparameter und Bindungsgeometrie von /S13/ und /S14/

		2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄)F ₂ ·H ₂ O /S13/	2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄) ₂ F /S14/
RG	Z	P2 ₁ /c 4	P $\bar{1}$ 2
a [pm]		678.8(1)	667.5(1)
b [pm]		1091.5(1)	1071.5(1)
c [pm]		1781.0(1)	1101.3(1)
α [°]		90	107.595(9)
β [°]		100.142(4)	90.994(9)
γ [°]		90	95.784(8)
V [Å ³]		1299.0(1)	746.1(2)
2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄)F ₂ ·H ₂ O /S13/		2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄) ₂ F /S14/	
Mn-O2	219.3(2)	Mn-O1	210.2(1)
Mn-O1	213.2(2)	Mn-O2	209.7(1)
Mn-N2	204.3(2)	Mn-N1	205.0(2)
Mn-N1	203.5(2)	Mn-N2	203.1(2)
Mn-F1	183.9(1)	Mn-O6	192.6(1)
Mn-F2	181.8(1)	Mn-F	181.9(1)
F2-Mn-N2	171.72(6)	O2-Mn-O1	172.66(5)
O1-Mn-O2	170.69(7)	F-Mn-N2	172.11(6)
F1-Mn-N1	170.59(6)	O6-Mn-N1	170.25(6)
Streckung	11.8 %	Streckung	7.3 %

Der wohl entscheidende Unterschied im H-Brückensystem, der auch für die unterschiedliche Kettenpackung verantwortlich ist, liegt in den H-Brücken zwischen den Ketten. In /S13/ erfolgt die Verbrückung der Ketten immer gleichmäßig über die selben H-Brücken. In /S14/ jedoch findet die Kettenverbrückung abwechselnd über die H₂PO₄-Liganden direkt (O7–H7... O5) und über das F-Atom (O3–H3O... F) statt. Dadurch ist die Verknüpfung der Ketten zu Schichten treppenförmig und nicht mehr wellenförmig wie in /S13/. Außerdem liegen die Schichten in /S14/ nicht mehr parallel zur a b-Ebene sondern parallel zur a c-Ebene (Abb. 57).

Der Jahn-Teller-Effekt wirkt sich analog zu /S13/ in der verbrückend wirkenden O1–Mn–O2-Achse aus. Beim Vergleich der relativ ähnlichen Oktaedergeometrien fällt nur ein

wesentlicher Unterschied auf. Die stark asymmetrische Streckung der O1–Mn–O2-Achse ist in /S14/ nicht mehr gegeben (Tab. 37).

Das untermauert die im vorhergehenden Kapitel gemachte Annahme, daß die Akzeptorfunktion von O2 (in der Brücke O5–H2... O2) für die asymmetrische Streckung verantwortlich ist. In /S14/ ist weder O1 noch O2 in einer H-Brücke involviert. Trotzdem ist die Oktaedergeometrie auch in /S14/ unsymmetrisch, was unter anderem an den stark von 180° abweichenden Winkeln erkennbar ist.

Mn–N-Abstände von <204.0 pm> werden auch bei anderen Mn(III)-Verbindungen mit 2,2'-bipy gefunden. Eine amerikanische Arbeitsgruppe um J. E. Sarneski hat verschiedene Komplexe mit Mn(III) oder gemischtvalenten Zentralatomen (Mn(III)/Mn(IV)) und 2,2'-bipy als Ligand untersucht. So zum Beispiel das reine Phosphat 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)(HPO₄), welches aus MnN₂O₄-Oktaedern besteht, die über ein H₂PO₄- und HPO₄-Tetraeder eckenverknüpft eine Kettenstruktur vom Typ $\frac{1}{\infty}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2/2}\text{bipy}_2]$ bilden. [43]. Der Mn–N-Abstand beträgt hier <204.4 pm>, die gestreckten Mn–O-Bindungen 213.5(9) und 222.6(9) pm.

P. Nuñez et. al fanden interessanterweise mit der Inselstruktur von 2,2'-bipyMnF₃(H₂O) ein Beispiel, bei dem sich der Jahn-Teller-Effekt in einer Schwächung der N–Mn–O-Achse auswirkt [44]. Die Mn–N-Bindung in der gestreckten Achse ist mit 221.8(2) pm (Mn–O = 216.6 (2) pm) deutlich länger als die zweite Mn–N-Bindung (207.3(3) pm).

Tab. 38: H-Brücken in 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F (*zum Vergleich /S13/*)

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D–H [pm]	H... A [pm]	D–H... A [°]
F-Akzeptor-Brücken						
O3	H3O	F	260.6(2)	75(3)	186(3)	171(3)
05 KW	H1	F2	274.9(2)	78(7)	202(5)	156(6)
04	H4	F1	255.1(2)	77(5)	180(5)	166(5)
O-Akzeptorbrücken						
O4	H4O	O5	261.9(2)	87(3)	175(3)	171(3)
O7	H7O	O5	256.0(2)	73(3)	183(3)	175(3)
O8	H8O	O4	275.7(2)	73(3)	202(3)	177(4)
03	H3	05 KW	265.1(3)	81(4)	187(4)	162(3)
05 KW	H2	02	281.3(2)	82(4)	200(5)	171(4)

KW = Kristallwasser

Abb. 55: zwei Ketten in 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F mit H-Brücken

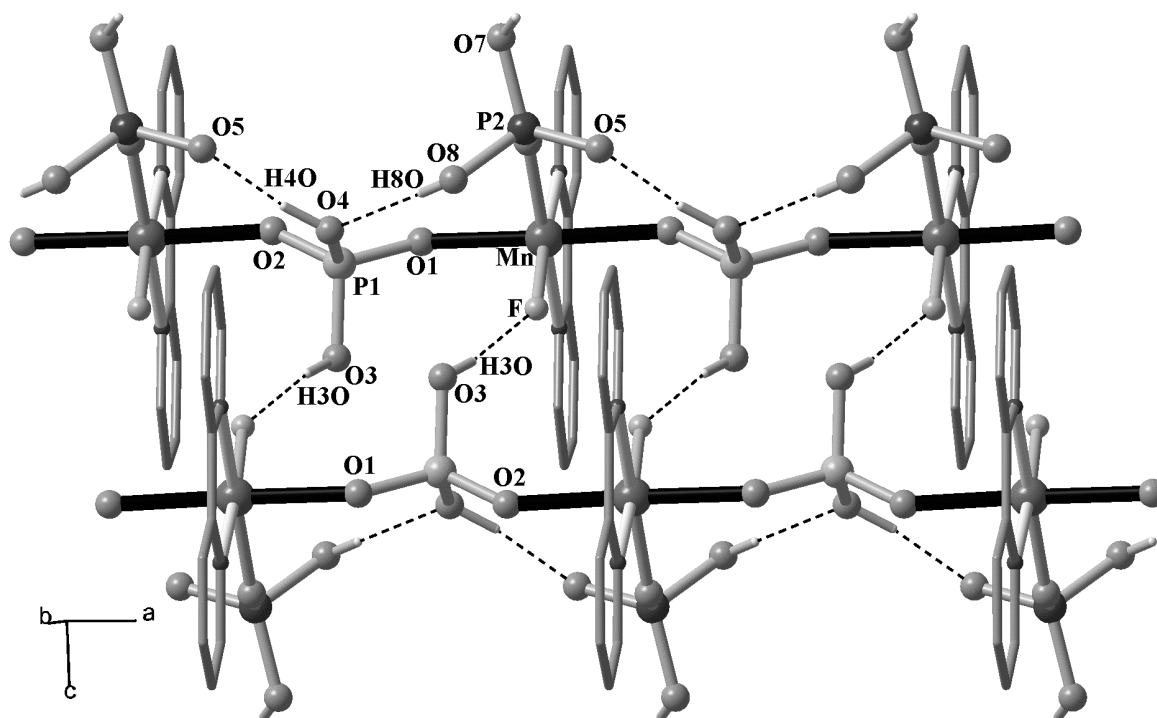


Abb. 56: Kettenpackung in 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F

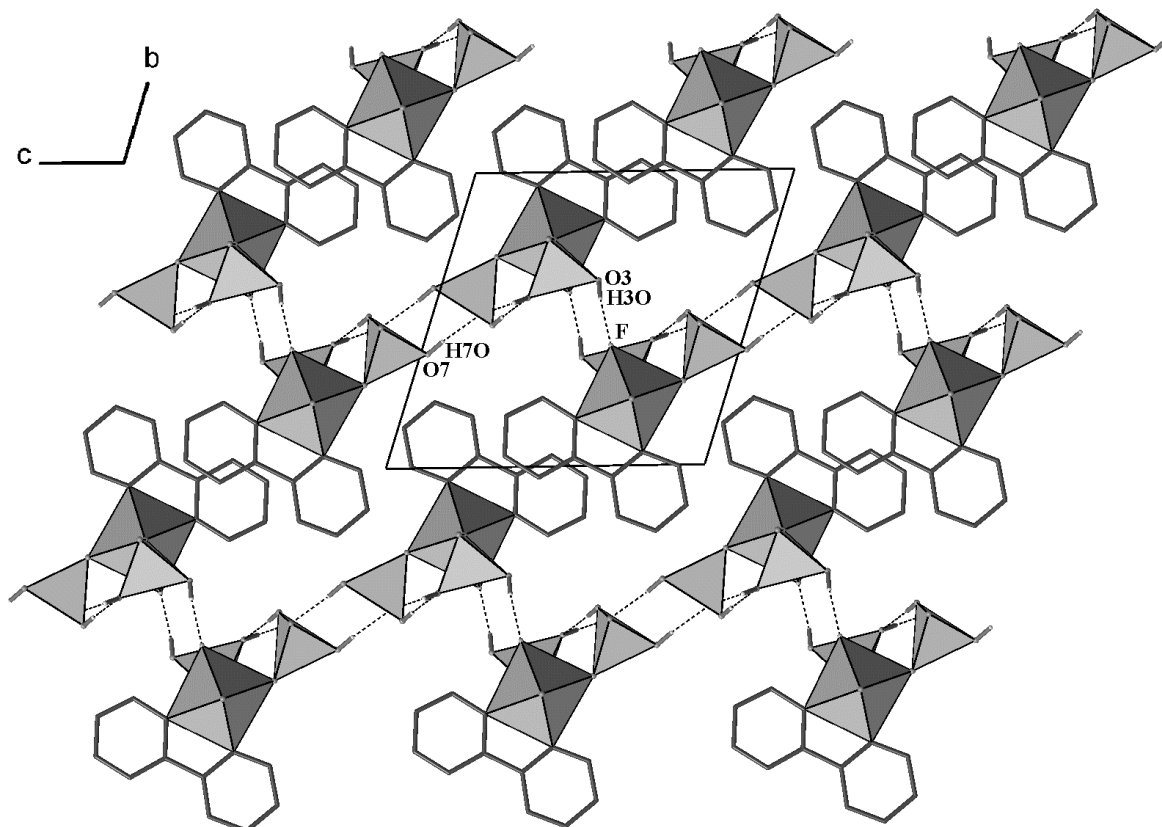
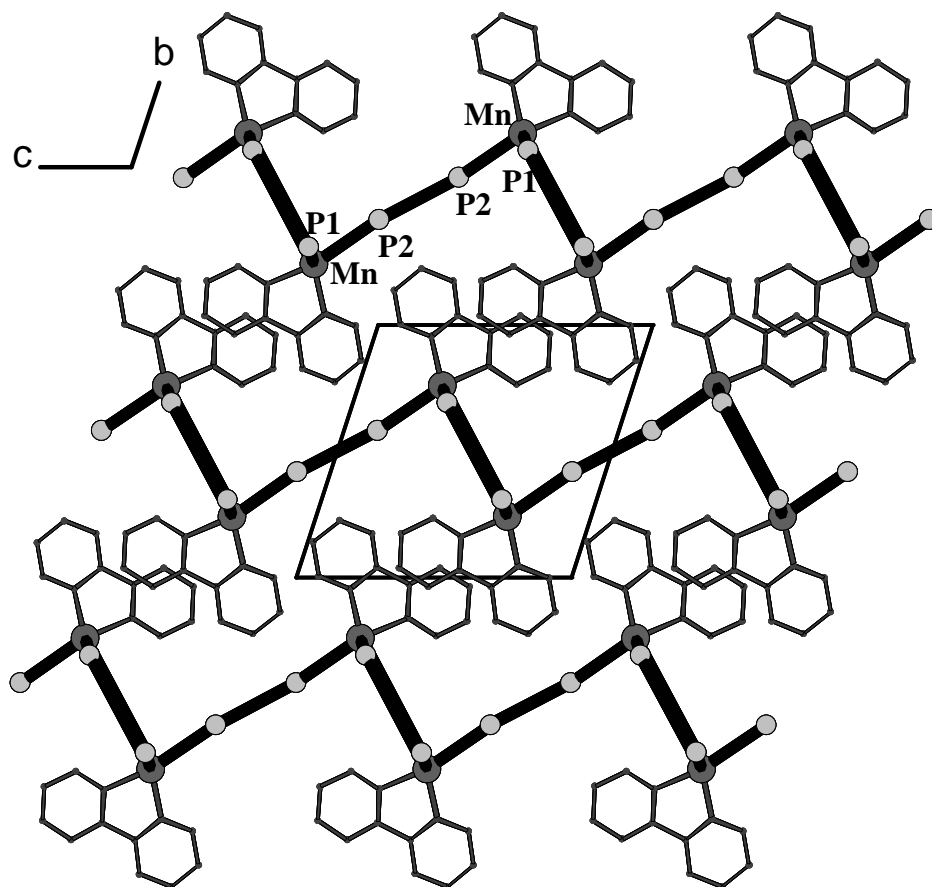
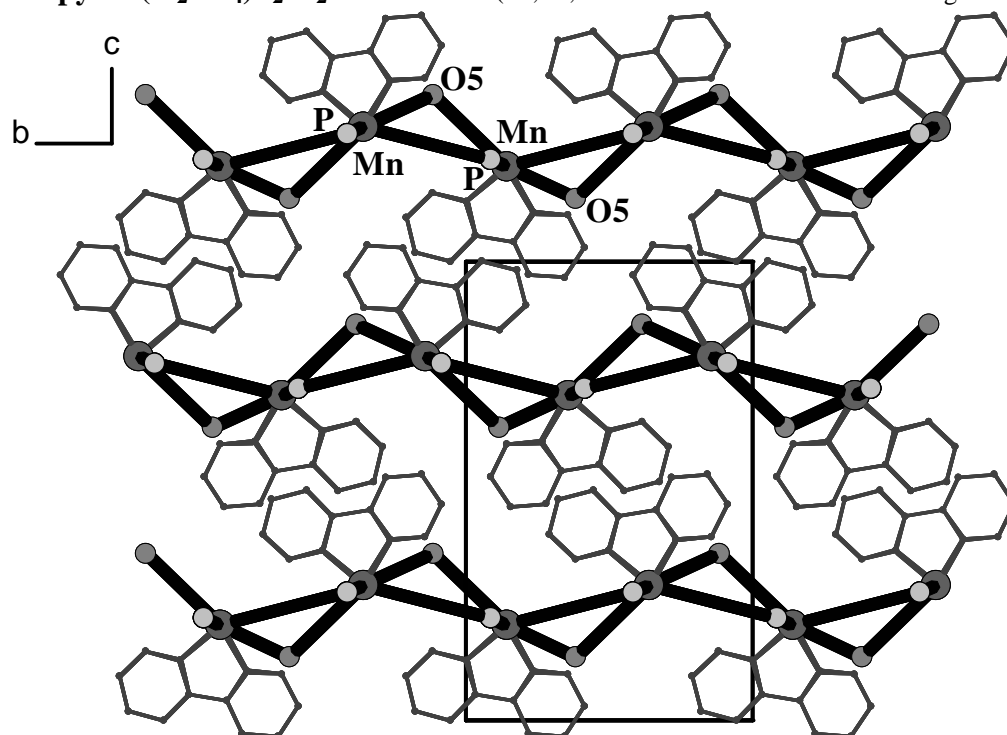


Abb. 57 Vergleich der Ketten-Verbrückungen zu Schichten in /S14/ und /S13/
(Verbrückungsweg fett dargestellt)

I) 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F /S14/ (H-, F-, und O-Atome nicht mit gezeichnet)



II) 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O /S13/ (H-, F-, und O-Atome außer O5 nicht mit gezeichnet)



Tab. 39: Ausgewählte Bindungslängen für 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F

Mn-Umgebung		P1-Umgebung		P2-Umgebung	
Mn-O1	210.2(1)	P1-O4	159.1(1)	P2-O8	157.0(2)
Mn-O2 ^a	209.7(1)	P1-O3	156.2(2)	P2-O7	155.6(2)
Mn-N1	205.0(2)	P1-O2	150.1(1)	P2-O6	151.7(1)
Mn-N2	203.1(2)	P1-O1	149.5(1)	P2-O5	150.7(1)
Mn-O6	192.6(1)	O4-H4O	88(3)	O7-H7O	74(3)
Mn-F	181.9(1)	O3-H3O	75(3)	O8-H8O	73(3)
O2 ^a -Mn-O1	172.66(5)	O1-P1-O2	112.89(8)	O5-P2-O6	115.85(8)
F-Mn-N2	172.11(6)	O2-P1-O3	111.92(9)	O5-P2-O7	110.91(8)
O6-Mn-N1	170.25(6)	O2-P1-O4	109.30(7)	O6-P2-O7	105.37(8)
F-Mn-O6	96.20(5)	O1-P1-O4	109.15(8)	O5-P2-O8	107.52(9)
F-Mn-O1	94.91(5)	O1-P1-O3	106.79(8)	O6-P2-O8	109.76(8)
F-Mn-N1	93.31(6)	O3-P1-O4	106.56(8)	O7-P2-O8	107.11(10)
O6-Mn-O2 ^a	92.17(6)	P1-O4-H4O	117.2(19)	P2-O7-H7O	117(2)
F-Mn-O2 ^a	91.60(5)	P1-O3-H3O	114(2)	P2-O8-H8O	117(3)
O6-Mn-N2	91.56(6)	Brückenwinkel C1-N1-Mn 124.03(13) P1-O1-Mn 144.25(8) C5-N1-Mn 115.82(12) P1-O2-Mn ^b 140.68(8) C10-N2-Mn 123.93(12) P2-O6-Mn 131.32(8) C6-N2-Mn 116.19(12)			
O6-Mn-O1	90.51(6)				
N1-Mn-O2 ^a	89.70(6)				
N2-Mn-O2 ^a	86.65(6)				
N1-Mn-O1	86.54(6)				
N2-Mn-O1	86.45(6)	Geometrie des 2,2'-bipy C8-H8 92(3) C6-C7-H7 115.8(15) C9-H9 97(3) C3-C2-C1 119.08(19) C1-N1-C5 120.10(16) C3-C2-H2 120.4(18) C1-N1-Mn 124.03(13) C1-C2-H2 120.5(18) C5-N1-Mn 115.82(12) C5-C4-C3 118.95(17) C10-N2-C6 119.88(16) C5-C4-H4 121.4(16) C10-N2-Mn 123.93(12) C3-C4-H4 119.6(15) C6-N2-Mn 116.19(12) N1-C1-C2 121.45(18) N1-C5-C4 121.07(17) N1-C1-H1 114.4(15) N1-C5-C6 114.35(15) C2-C1-H1 124.2(15) C4-C5-C6 124.58(16) N2-C10-C9 121.64(19) N2-C6-C7 120.73(17) N2-C10-H10 113.7(15) N2-C6-C5 114.59(15) C9-C10-H10 124.7(15) C7-C6-C5 124.69(17) C9-C8-C7 119.41(19) C2-C3-C4 119.34(19) C9-C8-H8 120.1(16) C2-C3-H3 120.0(14) C7-C8-H8 120.5(16) C4-C3-H3 120.6(14) C8-C9-C10 119.0(2) C8-C7-C6 119.30(18) C8-C9-H9 121.4(18) C8-C7-H7 124.8(15) C10-C9-H9 119.5(18)			
N2-Mn-N1	78.99(6)				
N1-C1	133.6(2)				
N1-C5	135.5(2)				
N2-C10	133.5(2)				
N2-C6	135.9(2)				
C5-C4	138.8(3)				
C5-C6	147.1(2)				
C6-C7	138.8(2)				
C3-C2	138.7(3)				
C3-C4	138.9(3)				
C3-H3	94(2)				
C7-C8	138.3(3)				
C7-H7	93(2)				
C2-C1	138.9(3)				
C2-H2	90(3)				
C4-H4	95(3)				
C1-H1	94(3)				
C10-C9	138.8(3)				
C10-H10	93(2)				
C8-C9	138.1(3)				

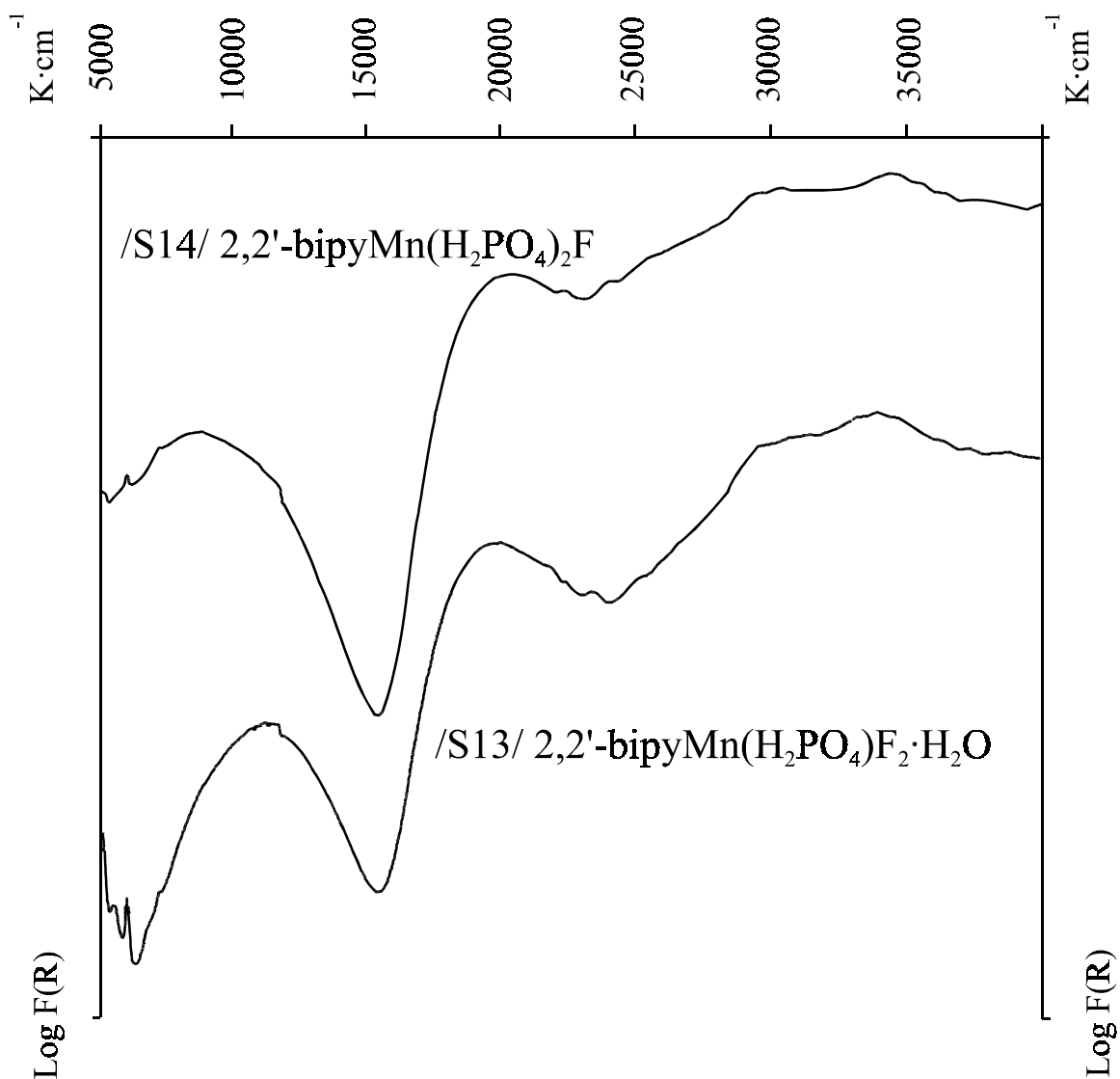
Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a = x-1,y,z b = 2 x+1,y,z

B.1.3.3 Spektroskopische Untersuchungen an /S13/ und /S14/

Ligandenfeldspektren

Die Ligandenfeldspektren von /S13/ und /S14/ lassen eine Zuordnung der Banden II und III nur schwer zu (Abb. 58). Diese liegen so dicht zusammen, daß der ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ -Übergang nur als schwach erkennbare Schulter auftritt und daher die Wellenzahlen nur ungefähr abgeschätzt werden konnten. Die daraus berechnete Ligandenfeldaufspaltung ist für beide Verbindungen sehr groß, was im Einklang mit dem starkem σ -Donator- π -Akzeptor-Liganden 2,2'-bipy steht. Die breiten Banden oberhalb 25000 cm^{-1} sind auf Charge-Transfer-Übergänge zurückzuführen.

Abb. 58: Ligandenfeldspektren von /S13/ und /S14/



Spektrum	$^5B_{1g} \rightarrow ^5A_{1g}$	$^5B_{1g} \rightarrow ^5B_{2g}$	$^5B_{1g} \rightarrow ^5E_g$	Term-Aufspaltung			Farbe des Pulvers	<Oktaeder- streckung> [%]
	Bande I [cm ⁻¹]	Bande II [cm ⁻¹]	Bande III [cm ⁻¹]	Δ [cm ⁻¹]	$2\delta_1$ [cm ⁻¹]	δ_2 [cm ⁻¹]		
/S14/	8760	(16360)	(20380)	(14660)	4380	(1340)	rotorange	7.3
/S13/	11200	(18000)	(19840)	(13627)	5600	(613)	orange	11.8

Bandenlagen in Klammern nur geschätzt

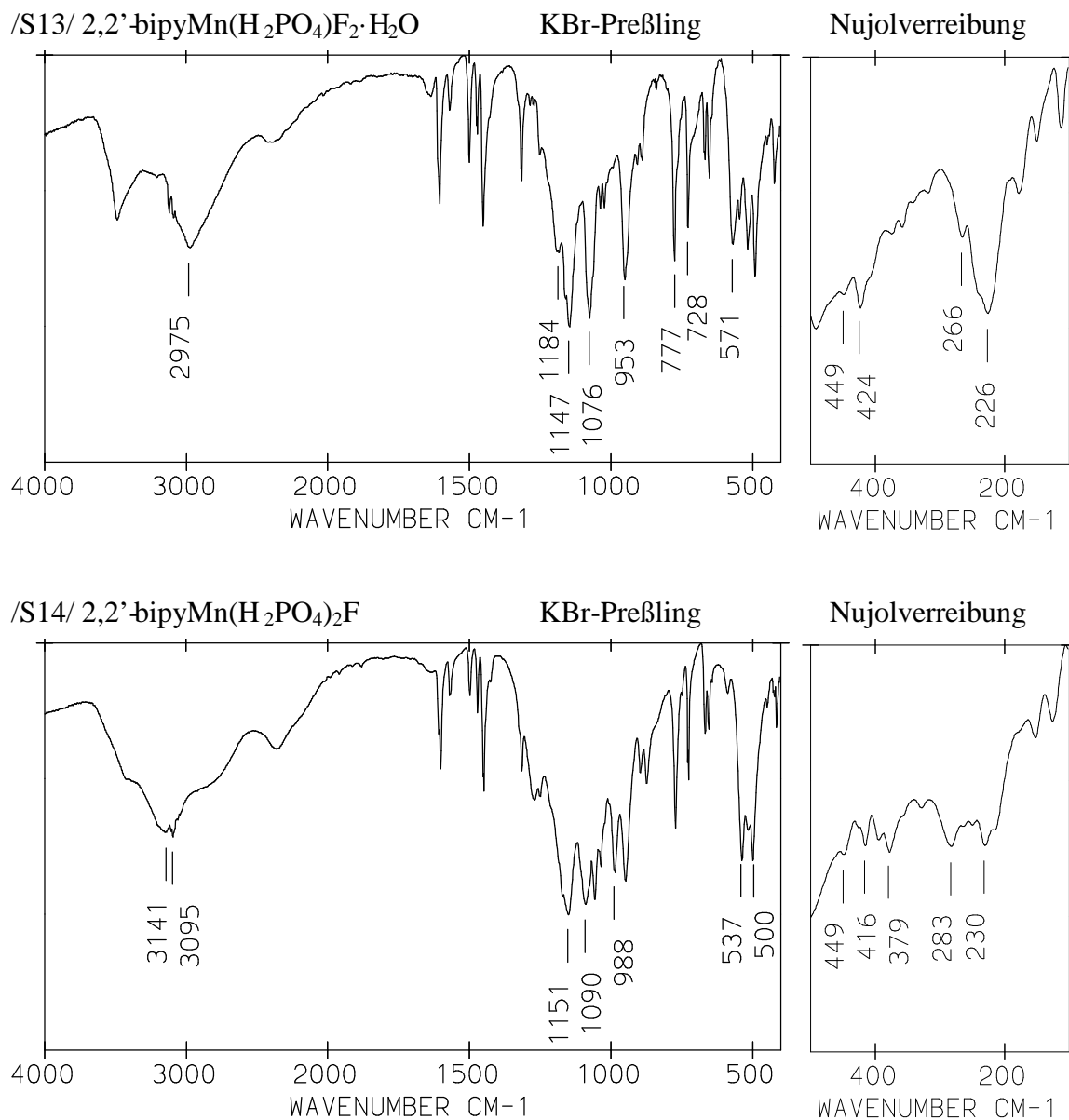
IR-Spektren

Die IR-Spektren von /S13/ und /S14/ unterscheiden sich hauptsächlich an den Wasser- bzw. POH-Banden (Abb. 59). Eine mögliche Zuordnung der gemessenen Banden ist in Tab. 40 vorgenommen.

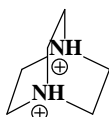
Tab. 40: gemessene Wellenzahlen [cm⁻¹] und mögliche Zuordnung der Banden für /S13/ und /S14/

Aufnahme	/S13/ KBr-Preßl.	/S14/ KBr-Preßl.	Aufnahme	/S13/ KBr-Preßl.	/S14/ KBr-Preßl.
v(H ₂ O)	3488 m, b	sh	δ (CCH)	777 s	773 s
+ v(POH)	3211 m		δ (Ring)	728 s	728 m
	3125 m	3141 s, b	v(MnO)	670 m	656 m
v(CH)	3091 m	3095 s	+ v(MnF)	654 m	645 m
	2975 s, b		+ δ (OPO)	571 s	589 w
Kombinationsbanden	2388 m, b	2368 m, b	+ δ (OMnO)	546 s	537 s
δ (H ₂ O) + δ (POH)	1637 w, b	1609 m		518 s	517 s
v(C=C)	1606 s	1602 m		492 s	500 s
+ v(C=N)	1570 w	1570 w			449 m
	1501 m	1499 w		Nujolver.	Nujolver.
δ (CCH)	1474 m	1471 w	δ (FMnN) ?	492 s	449 m
+ andere	1452 s	1450 m	u. a.	449 s	416 m
	1317 m	1314 m		424 s	395 m
	1274 w			375 m	379 m
	1286 w	1269 m	lib. (H ₂ O) ?	359 m	
	1252 m	1251 m		343 m	
v _{as} (PO)	1184 s		δ (FMnN)	319 m	329 m
+ bipy	1147 vs	1151 vs, b			283 m
	1076 vs	1090 vs		266 m	264 m
bipy	1039 m	1057 vs			251 m
+ v _s (PO)	1025 m	1036 s		226 s	230 m
		988 s	Gitterschwingungen	178 m	
	953 s	950 s		150 w	152 w
	908 m	896 m		113 w	126 w
	891 m	874 m			

Abb. 59: IR-Spektren von /S13/ und -/S14/



B.1.4 Verbindungen mit



(=DABCOH₂) als Gegenion

Im System DABCO / Mn(III) / HF / H₂O / ist das aus dimeren [Mn₂F₈(H₂O)₂]-Baueinheiten bestehende DABCOH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂]·2H₂O [45] schon früher in unserer Arbeitsgruppe aufgeklärt worden.

In dieser Arbeit konnte mit (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈] /S15/ nun ein zu dem bekannten Aquafluoromanganat(III) strukturell ähnliches Fluoridphosphat erhalten werden. Die Darstellung gelang durch MeOH-Gasphasendiffusion aus HF-saurer Mn(III)-

Lösung mit H_3PO_4 . Obwohl im System die molaren Mengenverhältnisse bezogen auf ein Mol Mangan stark variiert DABCO: 2-6; HF: 25-100; H_3PO_4 : 0-170 Mol, und außerdem die Gesamtkonzentrationen der Reaktionslösungen stufenweise verändert wurden, waren keine weiteren Phasen zu identifizieren. Im experimentellen Teil sind ausführliche Details zu den Darstellungen beschrieben.

B.1.4.1 $(\text{DABCOH}_2)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}_8]$ /S15/

Strukturbestimmung

Ein grüner sargdeckelförmiger Kristall, welcher unter dem Polarisationsmikroskop einheitlich auslöschte und Dichroismus von grün nach braun zeigte, wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit MoK_α -Strahlung bei -70°C vermessen. Die Messung im ω -Scanmodus wurde durch 3 Kontrollreflexe alle 60 min überprüft. Der Intensitätsabfall betrug dabei 0 %. Die anfangs gefundene primitive monokline Elementarzelle konnte anhand von 25 Hochwinkelreflexen zu folgenden Werten verfeinert werden:

$$a = 934.5(1) \text{ pm} \quad b = 1252.1(1) \text{ pm} \quad c = 975.9(1) \text{ pm} \quad \beta = 94.392(8)^\circ.$$

Aufgrund der gefundenen Auslöschungsbedingungen für eine 2_1 -Achse und n-Gleitspiegelebene konnte eindeutig die Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ zugeordnet werden. Mit Hilfe der direkten Methoden konnte ein Strukturmodell erhalten werden, welches sinnvoll war, sich jedoch nicht zu guten R-Werten verfeinern ließ. Ein ähnliches Strukturmodell, aber verschoben gegenüber dem Nullpunkt, wurde erhalten, nachdem die Basis für die Direkten Methoden auf 500 E-Werte erweitert und 500 Permutationen im Startsatz zugelassen wurden. Dieses ließ sich nun gut verfeinern. Durch anschließende Differenzfourier-Synthese konnten alle H-Atome gefunden werden. An den C-Atomen C2, C4 und C6 zeigte sich Restelektronendichte, die auf eine Fehlordnung hindeutete. Die Fehlordnung konnte aber aufgrund der geringen Abstände nicht verfeinert werden, so daß für C2, C4 und C6 große Auslenkungsfaktoren in Kauf genommen wurden. Durch die Ausrichtung der Auslenkungsellipsoide wird ein gemeinsames Schwingen der drei Atome um die N1-N2-Achse angezeigt, was nicht ungewöhnlich ist (Abb. 60). Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierten die Zuverlässigkeitsfaktoren gegen: $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0280$ und $wR_2 = 0.0748$. Eine Liste der Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren befindet sich im Anhang in Tab. 80, Einzelheiten zur Strukturbestimmung in Tab. 63.

Unterschied ist auf den Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen, da die verbrückenden Mn–F-Bindungen von vornherein schon schwächer als die terminalen Mn–F-Bindungen sind.

Die durch die Jahn-Teller-Verzerrung hervorgerufene Streckung geht in der Titelverbindung durch die O2–Mn–F4-Achse, so daß bedingt durch das Symmetriezentrum in 0 ½ 0 eine ferrodistorptive Ordnung innerhalb eines Dimers gebildet wird. Die lange verbrückende Mn–F4-Bindung ist mit 225.0 pm etwa so groß wie im DABCOH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂]·2H₂O (<223.2> pm) und etwas größer als im pipzH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂]·2H₂O (<217.2> pm). Von vergleichbarer Größe sind auch die Mn–O-Bindungen: 212.6 pm für /S15/, 215.2 pm für DABCOH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂]·2H₂O und <213.2> pm in pipzH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂]·2H₂O. Dieser Sachverhalt zeigt, daß der H₂PO₄-Ligand eine ähnlich schwache Bindungsstärke wie der H₂O-Ligand aufweist.

Parallel zur ($\bar{1}$ 01)-Ebene wechseln sich Schichten aus den dimeren Anionen mit Schichten der organischen Kationen ab, welche über schwache H-Brücken miteinander verbunden sind (Abb. 62). Das Wasserstoffatom H1 verbrückt über eine Gabelbrücke N1 mit den Fluoraten F1 und F4 eines darüberliegenden Dimers. Dagegen bildet das zweite Stickstoffatom N2 über H2 nur eine Brücke zum Sauerstoffatom O2 eines darunter liegenden Dimers. Obwohl es sich um verschiedene (Oxo- und Fluorobrücken) handelt, sind die drei H-Brücken des Kations annähernd gleich lang. Der Donator-Akzeptor-Abstand beträgt <283> pm und der H-Akzeptor-Abstand <211> pm (Tab. 41). Innerhalb einer Anionenschicht werden die Dimere über Wasserstoffbrücken mit O3–H3... O1 zu Ketten verbunden, welche wiederum durch die Brücken mit O4–H4... F3 die Schicht ausbilden. Mit einem H-Akzeptorabstand von <182> pm sind diese H-Brücken deutlich kürzer als die Brücken zwischen den Schichten. In Abb. 63 ist eine Dimerenschicht mit ihrer zugehörigen oberen und unteren Kationenschicht abgebildet. Hier sieht man, daß die Kationen eine hexagonale Packung bilden, aber die Anioneneinheiten untereinander tetragonal angeordnet sind. Desweiteren sind die langen O2–Mn–F4-Achsen, welche innerhalb eines Dimers ferrodistorktiv stehen, zum jeweils benachbarten Dimer antiferrodistorktiv angeordnet. Die Kationen befinden sich auf den n-Gleitspiegelebenen und realisieren 4 verschiedene Orientierungen. Dazwischen liegen die Anionen mit zwei verschiedenen Orientierungen.

Tab. 41: H-Brücken in (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈]

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D–H [pm]	H... A [pm]	D–H... A [°]
N1	H1	F1	280.7(2)	85(3)	213(3)	136(2)
N1	H1	F4	287.8(2)	85(3)	218(3)	139(2)
N2	H2	O2	281.1(2)	84(3)	201(3)	160(3)
O3	H3	O1	255.4(2)	77(3)	179(3)	178(4)
O4	H4	F3	258.0 (2)	72(3)	186(3)	174(3)

Tab. 42: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈]

Mn-Umgebung				P-Umgebung	
Mn-F4 ^a	225.0(1)	Mn-F3	185.5(1)	P-O4	158.0(1)
Mn-O2	212.6(1)	Mn-F1	181.9(1)	P-O3	156.3(1)
Mn-F4	191.5(1)	Mn-F2	181.5(1)	P-O2	150.8(1)
				P-O1	149.7(1)
F2-Mn-F1	177.49(5)	F2-Mn-F4	90.32(4)	O3-H3	77(3)
F3-Mn-F4	169.89(4)	F1-Mn-F3	90.14(5)	O4-H4	73(3)
O2-Mn-F4 ^a	164.14(4)	F2-Mn-F3	89.94(5)	O1-P-O2	116.20(7)
F3-Mn-O2	102.25(5)	F1-Mn-F4	89.17(4)	O1-P-O3	111.27(7)
F1-Mn-O2	95.18(5)	F4-Mn-O2	87.86(4)	O2-P-O3	108.10(7)
F3-Mn-F4 ^a	92.01(4)	F2-Mn-O2	87.26(5)	O2-P-O4	107.89(7)
F1-Mn-F4 ^a	91.67(4)	F2-Mn-F4 ^a	85.81(4)	O1-P-O4	106.51(8)
		F4-Mn-F4 ^a	77.94(4)	O3-P-O4	106.40(8)
Mn-Mn ^a	324.49(3)	Mn-F4-Mn ^a	102.06(4)	P-O4-H4	112(2)
				P-O3-H3	111(2)
DABCOH ₂ -Abstände		DABCOH ₂ -Winkel			
N1-C6	147.0(2)	C6-N1-C4	111.1(2)	N2-C3-C4	108.26(14)
N1-C4	147.4(2)	C6-N1-C2	109.5(2)	N2-C3-H31	108.7(17)
N1-C2	147.5(3)	C4-N1-C2	108.47(19)	C4-C3-H31	112.9(17)
N1-H1	85(3)	C6-N1-H1	109.1(18)	N2-C3-H32	105.6(16)
N2-C1	149.5(2)	C4-N1-H1	106.7(18)	C4-C3-H32	111.3(16)
N2-C3	149.9(2)	C2-N1-H1	112.0(18)	H31-C3-H32	110(2)
N2-C5	150.1(2)	C1-N2-C3	109.36(13)	N1-C4-C3	109.85(16)
N2-H2	84(3)	C1-N2-C5	109.34(15)	N1-C4-H41	109.70(12)
C1-C2	149.8(3)	C3-N2-C5	110.55(15)	C3-C4-H41	109.70(13)
C1-H11	95(3)	C1-N2-H2	109.3(18)	N1-C4-H42	109.70(12)
C1-H12	97(3)	C3-N2-H2	108.9(18)	C3-C4-H42	109.70(13)
C2-H21	98.0	C5-N2-H2	109.4(18)	H41-C4-H42	108.2
C2-H22	98.0	N2-C1-C2	108.17(15)	N2-C5-C6	108.34(14)
C3-C4	151.5(3)	N2-C1-H11	107.1(15)	N2-C5-H51	106.3(17)
C3-H31	94(3)	C2-C1-H11	111.9(15)	C6-C5-H51	112.3(17)
C3-H32	95(3)	N2-C1-H12	109.2(16)	N2-C5-H52	105.8(18)
C4-H41	98.0	C2-C1-H12	112.3(16)	C6-C5-H52	110.4(18)
C4-H42	98.0	H11-C1-H12	108(2)	H51-C5-H52	113(2)
C5-C6	151.0(3)	N1-C2-C1	110.63(16)	N1-C6-C5	109.98(15)
C5-H51	89(3)	N1-C2-H21	109.52(14)	N1-C6-H61	109.67(15)
C5-H52	91(3)	C1-C2-H21	109.52(14)	C5-C6-H61	109.67(16)
C6-H61	98.0	N1-C2-H22	109.52(14)	N1-C6-H62	109.67(15)
C6-H62	98.0	C1-C2-H22	109.52(15)	C5-C6-H62	109.67(15)
		H21-C2-H22	108.1	H61-C6-H62	108.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a = -x, -y+1, -z

Abb. 62: Schichten in $(\text{DABCOH}_2)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}_8]$ entlang $[010]$

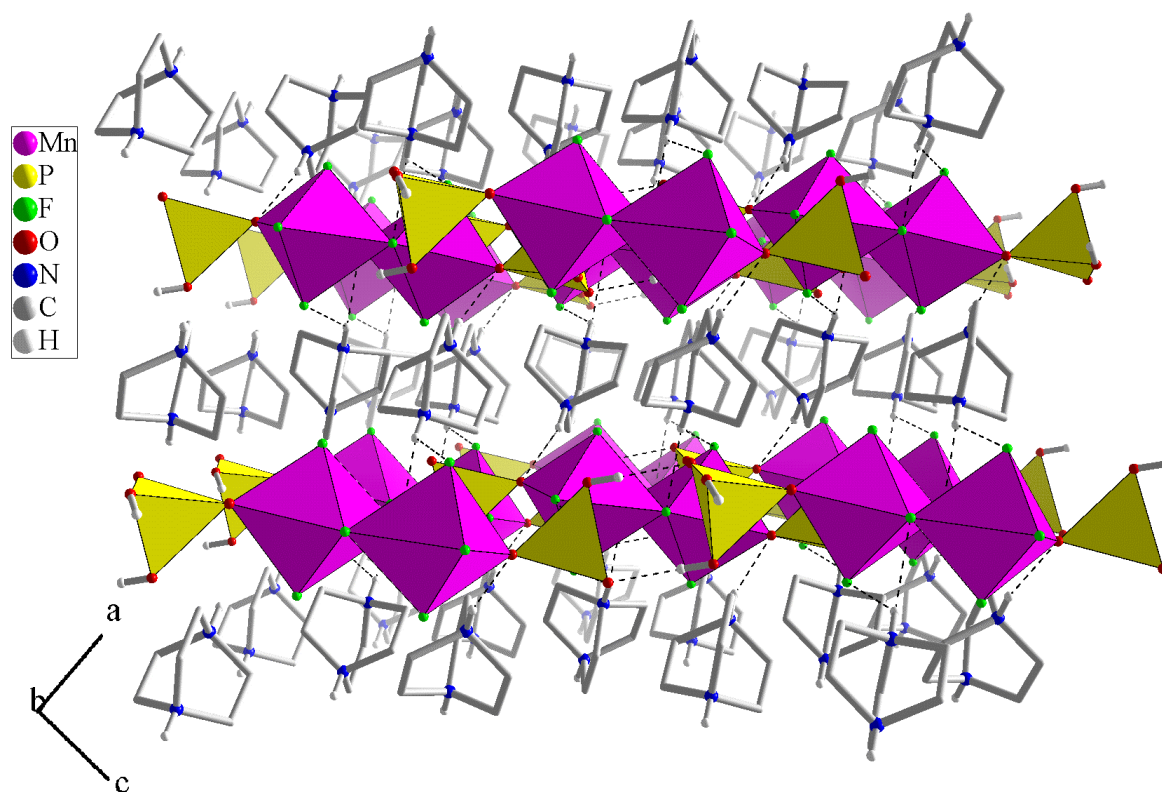
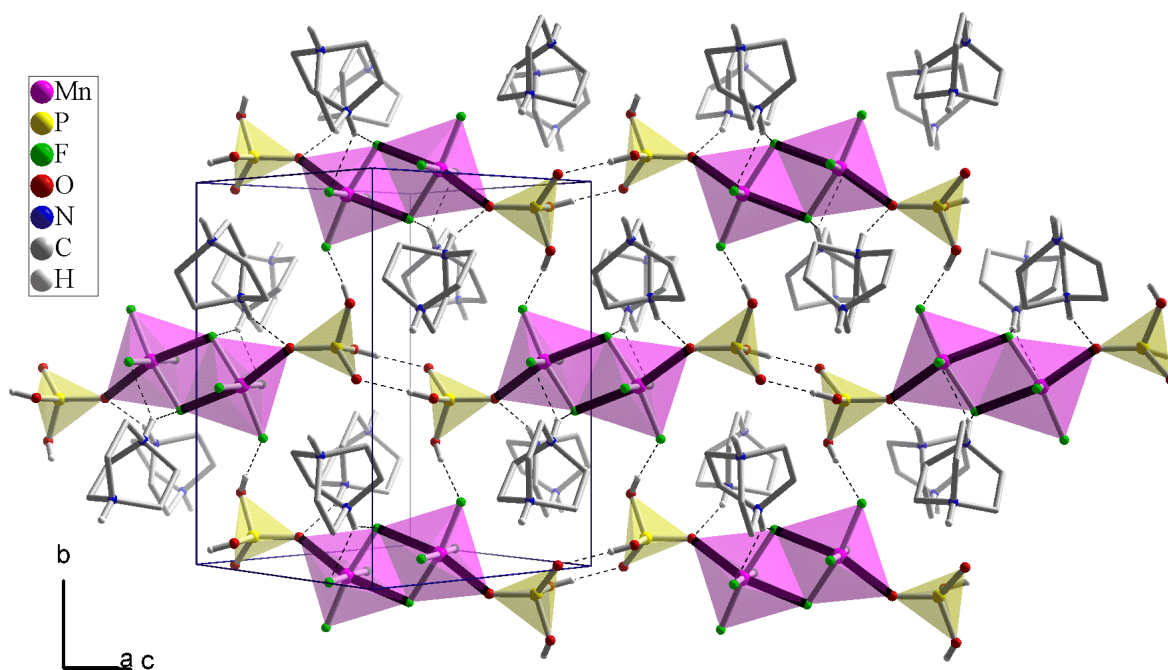


Abb. 63: : Darstellung einer Anionenschicht in $(\text{DABCOH}_2)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}_8]$ in der $(\bar{1}01)$ -Ebene mit darunter und darüberliegender Kationenschicht

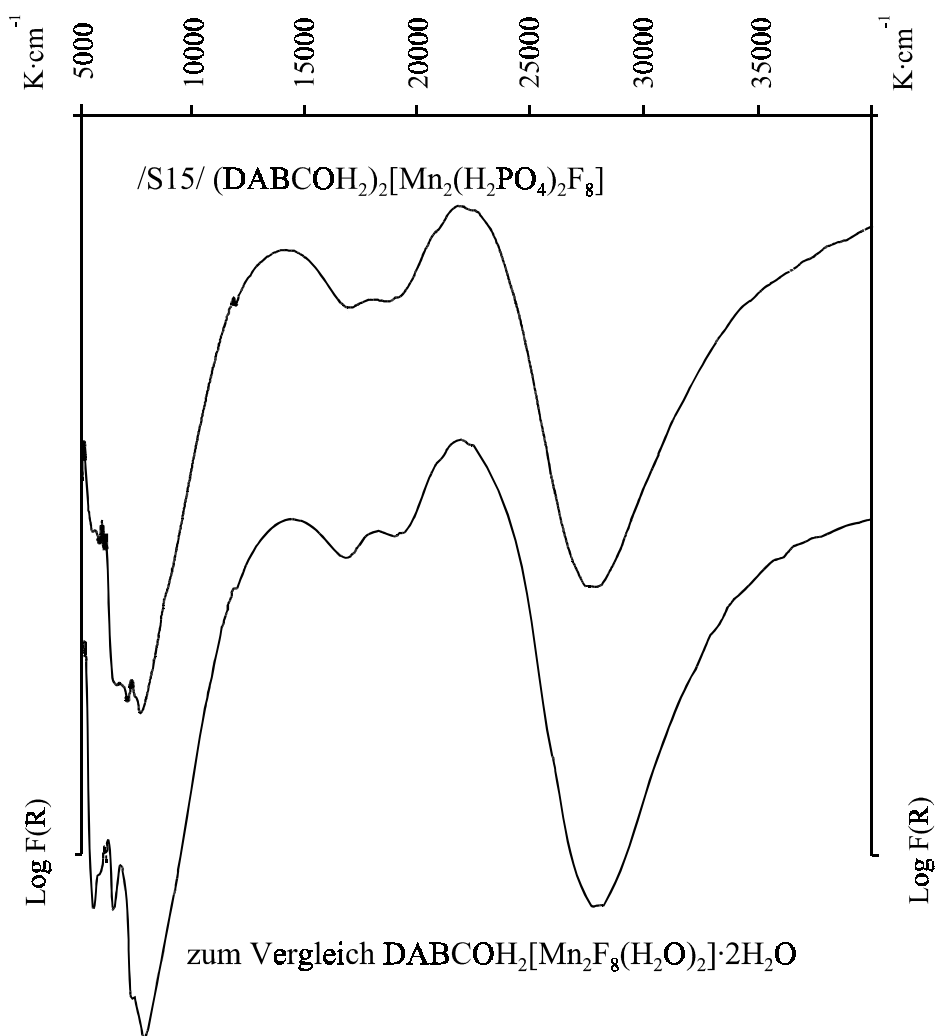


B.1.4.2 Spektroskopische Untersuchungen an /S15/

Ligandenfeldspektrum

Zum Vergleich mit /S15/ ist in Abb. 64 das LF-Spektrum des Aquafluoromanganats(III) $\text{DABCOH}_2[\text{Mn}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit abgebildet. Die geringfügig höhere Ligandenfeldaufspaltung in /S15/ kann auf den Austausch von Wasser gegen Dihydrogenphosphat zurückgeführt werden.

Abb. 64: Ligandenfeldspektren von /S15/ und $\text{DABCOH}_2[\text{Mn}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

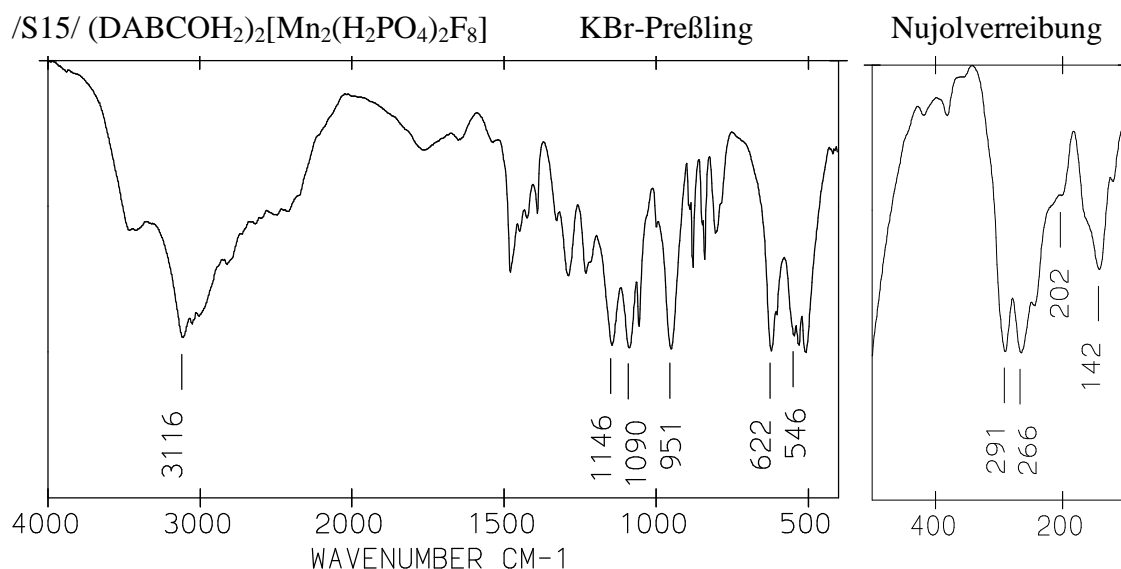


Spektrum	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$	Term-Aufspaltung			Farbe des Pulvers	<Oktaeder- streckung> [%]
	Bande I [cm ⁻¹]	Bande II [cm ⁻¹]	Bande III [cm ⁻¹]	Δ [cm ⁻¹]	$2\delta_1$ [cm ⁻¹]	δ_2 [cm ⁻¹]		
/S15/	13960	17900	21700	13453	6980	1267	graugrün	18.2
Vergl.	14300	18100	21800	13417	7150	1233	graugrün	18.7

IR-Spektrum

Abb. 65 zeigt das IR-Spektrum des Fluoridphosphats /S15/. Eine mögliche Zuordnung der beobachteten Banden ist in Tab. 43 vorgenommen.

Abb. 65: IR-Spektrum von /S15/



Tab. 43: gemessene Wellenzahlen [cm⁻¹], Intensitäten und mögliche Zuordnung der Banden für /S15/

Aufnahme	KBr-Preßl.	Aufnahme	KBr-Preßl.	Aufnahme	KBr-Preßl.
v(H ₂ O)	3425 m, b		1290 s	+ δ(OPO)	546 s
+ v(POH)	3116 vs, b		1232 s	+ δ(OMnO)	531 s
v(NH)	3056 s	v _{as} (PO)	1146 vs		510 vs
+ v(CH)	3010 s, b	+ v(CN)	1090 vs	Aufnahme	Nujolverr.
	2825 m	+ v(CC)	1057 s	+ v(MnF) ?	419 w
	2498 m, b		999 m	+ δ(MnF)	383 w
δ(H ₂ O) + δ(POH)	1763 w, b	δ(POH)	951 vs		291 s
+δ(NH)	1652 w, b		879 m		266 s
	1535 w, sh		892 s		244 s
	1480 s		849 m		202 m, sh
δ(CH ₂)	1449 m		841 s		142 m
	1423 m		806 m, b		121 m
	1391 m	v(MnO)	622 vs		
	1328 m	+ v(MnF)	606 s		

B.1.5 Verbindungen mit Na⁺ als Gegenionen

Im System Na / Mn(III) / HF / H₂O / sind analog zu anderen Alkalimetallen eine ganze Reihe verschiedener Verbindungen bekannt, von denen bei der Strukturbeschreibung von /S16/ einige zum Vergleich herangezogen werden. (s. auch Verbindungen mit K⁺ als Gegenionen). In dieser Arbeit wurden nun, unter Einbeziehung von Phosphorsäure in diesem System, die Mengenverhältnisse - bezogen auf ein Mol Mangan - systematisch wie folgt verändert: Na 1-9; HF 15-160; H₃PO₄ 0-220 mol. Außerdem wurden die Gesamtkonzentrationen der Reaktionslösungen verändert. Mit Na₂MnF₅·H₂O /S16/ konnte dabei eine neue zu den Kettenstrukturen des Typs A₂MnF₅·H₂O isotype Verbindung identifiziert und strukturell aufgeklärt werden. Im gleichen System waren bereits in der Diplomarbeit [55] die Kristallstrukturen von Na₂[Mn(H₂PO₄)F₂(HPO₄)] /S20/ (Kettenstruktur) und Na₇[Mn₅F₁₃(PO₄)₃(H₂O)₃] /S17/ (Schichtstruktur) bestimmt worden. Beide Fluoridphosphate werden zum Vergleich mit den neuen Kristallstrukturen auch in dieser Arbeit herangezogen. Zusätzlich wurden an /S17/ nun auch magnetische Messungen durchgeführt und die Kristallstruktur bei 150K bestimmt.

Die genannten Verbindungen wurden durch Gasphasendiffusion mit EtOH kristallisiert.

Einzelne Details zu den Synthesen sind im experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

B.1.5.1 Na₂MnF₅·H₂O /S16/

Strukturbestimmung

Ein plättchenförmiger roter Einkristall wurde auf einem Flächendetektor (IPDS) der Firma Stoe bei -83 °C mit Mo-Röhre vermessen. Bei einer Detektordistanz von 60 mm wurde ein φ -Bereich von 0-240° in 1.5° Schritten überstrichen. Mittels 3694 Reflexen wurde die monokline Elementarzelle zu folgenden Gitterparametern verfeinert:

$$a = 540.7(1) \text{ pm}, \quad b = 773.3(1) \text{ pm}, \quad c = 596.2(1) \text{ pm}, \quad \beta = 95.98(1)^\circ.$$

Die Integration erfolgte mit dynamischem Reflexprofil (13-23 Pixel Durchmesser) bei einem EMS-Wert von 0.012.

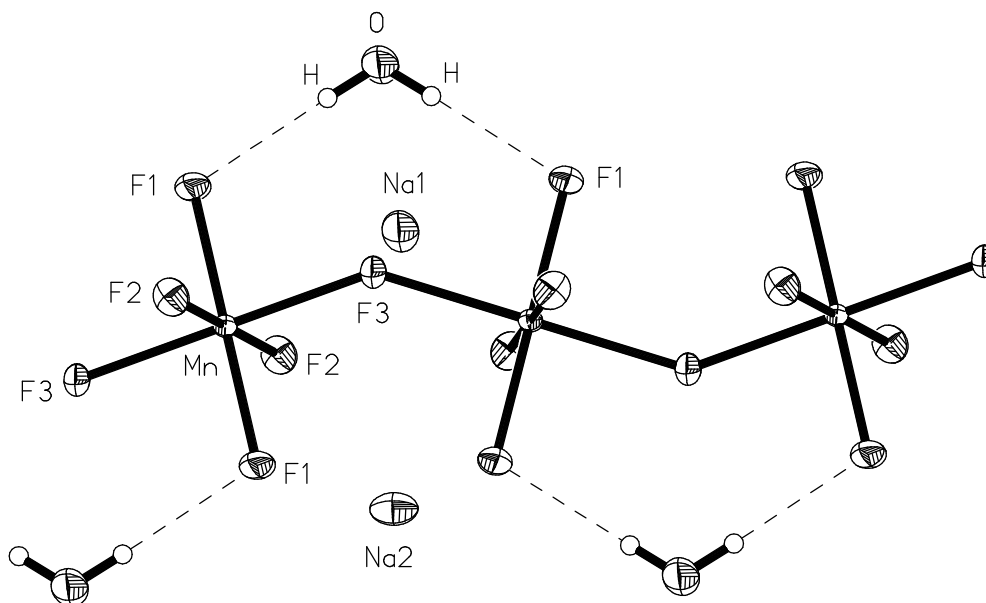
Na₂MnF₅·H₂O kristallisiert analog zur Kalium-Verbindung in der Raumgruppe P2₁/m.

Durch die Patterson-Methode konnten auf Anhieb alle Atome außer dem H-Atom lokalisiert werden. Nach anschließenden Verfeinerungsläufen konnte auch dieses gefunden und frei verfeinert werden. Nach Einführung einer numerischen Absorptionskorrektur und einer Extinktionskorrektur wurden abschließend folgende R-Werte erhalten:

$$R(I > 2\sigma(I)) = 0.0170 \text{ und } wR_2 = 0.0476.$$

In Abb. 66 ist die ${}^1[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4]$ -Kette mit Wasserstoffbrücken und den Na-Atomen der asymmetrischen Einheit dargestellt. Einzelheiten zur Strukturbestimmung befinden sich im Anhang in Tab. 64, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren in Tab. 81.

Abb. 66: Darstellung einer Kette in $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Wasserstoffbrücken
(Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)



Beschreibung der Kristallstruktur

In der Titelverbindung sind die zickzackförmige ${}^1[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4]$ -Ketten das Hauptmotiv. Damit gehört /S16/ zu der großen Gruppe von Fluoromanganaten(III), mit Ketten aus trans-eckenverknüpften MnF_6 -Oktaedern. Abgesehen von den Packungsverhältnissen, kann man die Kettenstrukturen danach einteilen, ob sie Kristallwasser enthalten oder nicht. So sind in der Reihe der Alkalimetalle mit der Formel $\text{A}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ außer /S16/ auch die Kalium-[49, 13], Rubidium-[50] und Cäsium-[51, 37]-Verbindung bekannt. Eine Übersicht über die genannten Verbindungen und weiterer Vertreter ist in der Dissertation von C. Frommen zu finden [52]. Hier wurden ausführliche Untersuchungen zum eindimensional antiferromagnetischen Verhalten der ${}^1[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4]$ -Ketten gemacht.

Von den wasserfreien Verbindungen mit trans-eckenverknüpften MnF_6 -Oktaedern sind in der Reihe der Alkalimetalle die Kristallstrukturen von Li_2MnF_5 [53], Na_2MnF_5 [54], und Cs_2MnF_5 [37] bekannt. Interessanterweise sind die bisher bekannten ${}^1[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4]$ -Kettenverbindungen mit organischen Kationen alle wasserfrei.

Die MnF_6 -Oktaeder in /S16/ sind zentrosymmetrisch mit Mn auf dem Symmetriezentrum in 000. Die terminalen Fluoridliganden F1 und F2 befinden sich auf allgemeiner Lage, das verbrückende F3 auf der Spiegelebene in $x^{1/4}z$. Auf der Spiegelebene liegen auch die zwei Natriumatome Na1 und Na2 sowie das O-Atom des Kristallwassermoleküls.

Die Jahn-Teller-Verzerrung wirkt sich wie in allen Verbindungen mit $^1[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4]$ -Ketten in der verbrückenden Mn–F–Mn-Achse aus, so daß eine ferrodistorptive Ordnung resultiert. Die betroffene Bindung Mn–F3 (207.9(1) pm) ist nicht so stark geschwächt wie in Verbindungen mit kantenverknüpften MnF_6 -Oktaedern. Die Mittelwerte der langen Bindungen an der Kantenverknüpfung beteiligter Achsen sind z.B. $\langle 215.7 \text{ pm} \rangle$ für $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$ /S9/, $\langle 215.6 \text{ pm} \rangle$ für $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$ /S8/. Die terminalen Mn–F-Bindungen weichen nur wenig von $\langle 185.3 \text{ pm} \rangle$ ab (Tab. 44). Da auch die F–Mn–F-Winkel benachbarter F-Atome nur wenig von 90° abweichen, ist die Verzerrung der Oktaeder fast ideal tetragonal. Die Ketten sind stark gestaucht (zickzackförmig), was an dem kleinen Brückenwinkel Mn–F3–Mn mit $136.81(5)^\circ$ deutlich wird. Sie verlaufen in [010]-Richtung und sind tetragonal gepackt (Abb. 67), im Gegensatz zum wasserfreien Na_2MnF_5 mit pseudohexagonaler Packung.

Das Kristallwasser verbrückt zwei benachbarte Oktaeder einer Kette über das F-Atom F1 ($\text{O} \cdots \text{F1} = 281.0(1) \text{ pm}$). Da die 2-Schraubenachse in den Oktaederketten liegt, sind die Kristallwasserbrücken transständig, um einen Oktaeder versetzt.

Die beiden symmetrieunabhängigen Kationen haben unterschiedliche Koordinationszahlen (Abb. 68). Während Na1 ein in der O–Na1–O-Achse gestrecktes NaF_4O_2 -Oktaeder bildet, kann man das Polyeder um Na2 als ein stark verzerrtes, quadratisches Antiprisma bezeichnen. Die Na1-Oktaeder sind über das O-Atom trans-eckenverknüpft, so daß $^1[\text{NaO}_{2/2}\text{F}_4]$ -Ketten entstehen, die senkrecht zu den $^1[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{2/2}\text{F}_4]$ -Ketten ausgerichtet sind (Abb. 69). Dagegen sind die Na2-Polyederketten parallel zu den MnF_6 -Oktaederketten angeordnet, wobei die quadratischen Antiprismen kantenverknüpft sind (Abb. 70). Insgesamt gesehen liegen zwischen den MnF_6 -Oktaederketten parallel zur c-Achse die Na(1)-Polyeder und parallel zur a-Achse die Na(2)-Polyeder.

Die analogen Alkalimetallverbindungen vom Typ $\text{A}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzen die gleiche tetragonale Anionen-Kettenpackung wie die Titelverbindung. Mit zunehmenden Ionenradius nimmt auch der Brückenwinkel zu (Tab. 46). Auffällig ist die drastische Änderung beim Brückenwinkel von der Na-Verbindung zur K-Verbindung. Dies geht einher mit der starken Änderung des a-Gitterparameters, da die Stauchung der Ketten in S/16/ ungefähr in [100]-Richtung erfolgt. Die Mn–F-Bindungslängen ändern sich bis zur Rb-Verbindung nur unwesentlich. Erst von Rb nach Cs erfolgt ein Sprung, der sich auch in der stärkeren Oktaederverzerrung widerspiegelt. Mit zunehmendem Platzanspruch des Kations werden die anfangs gestauchten Ketten (Na-Verbindung) gestreckt.

Abb. 67: Kettenpackung in $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

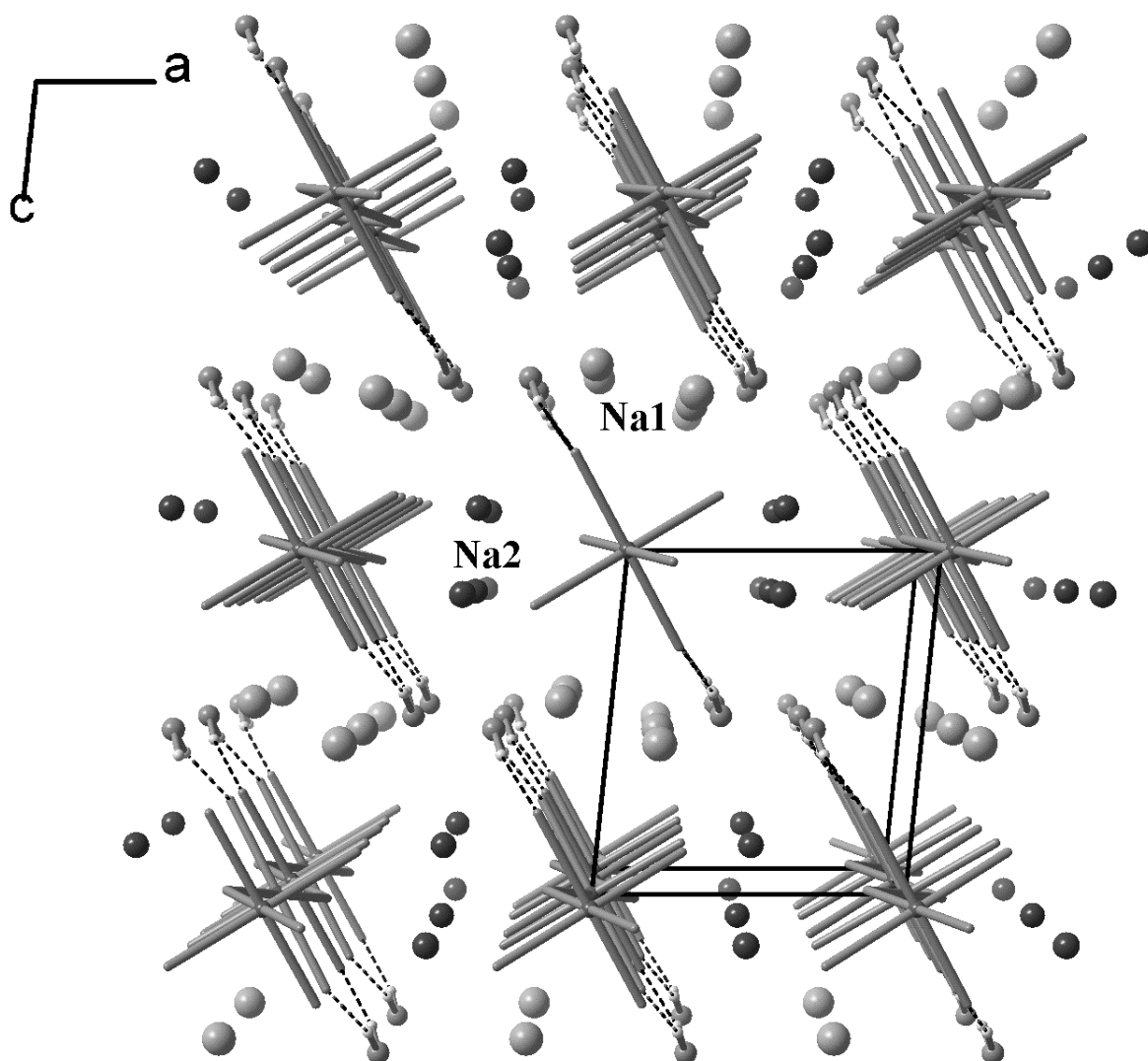


Abb. 68: Koordinationssphären der Na-Atome in $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

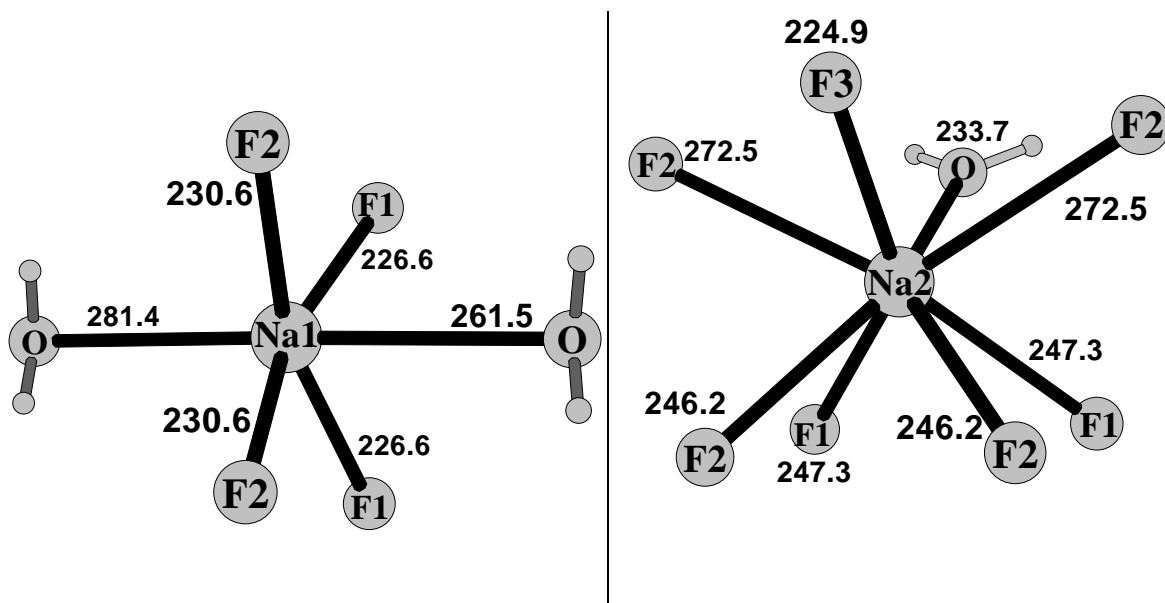


Abb. 69: Oktaederketten mit Na1 als Zentralatom in $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

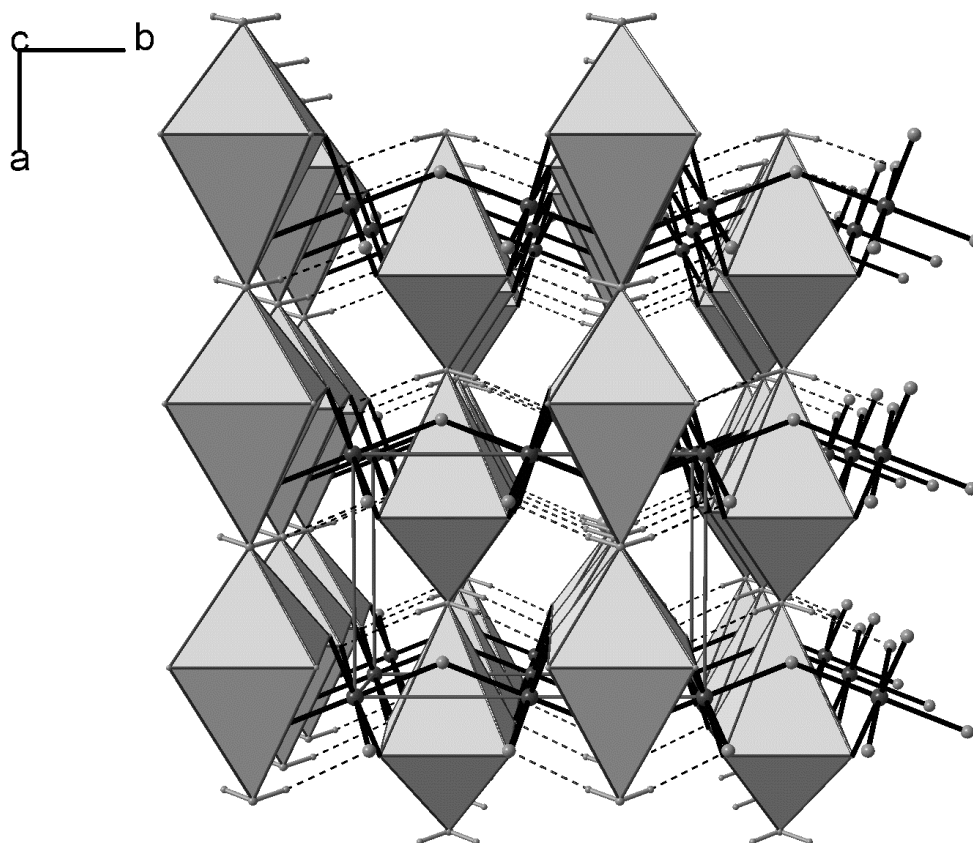
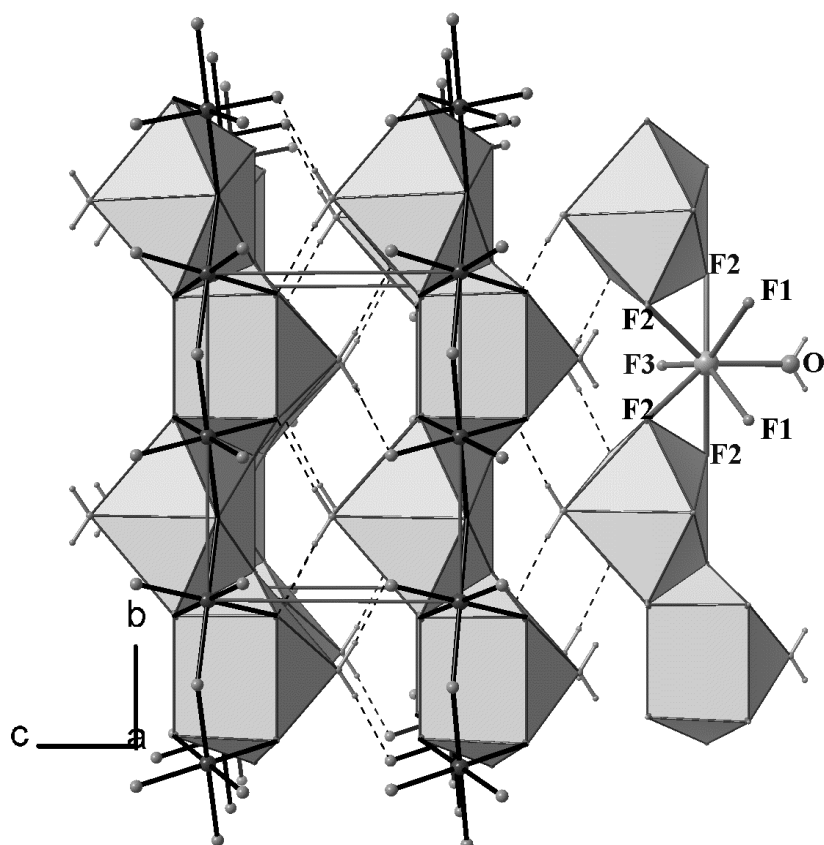


Abb. 70: Polyederketten mit Na2 als Zentralatom in $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Tab. 44: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Na₂MnF₅·H₂O

Mn-Koordinationssphäre		Na1-Bindungslängen		Na2-Bindungslängen	
Mn-F3 2x	207.9(1)	Na1-F1 ^d	226.6(1)	Na2-F3 ⁱ	224.9(1)
Mn-F1 2x	186.6(1)	Na1-F1 ^e	226.6(1)	Na2-O ^j	233.7(2)
Mn-F2 2x	184.0(1)	Na1-F2 ^f	230.6(1)	Na2-F2	246.2(1)
		Na1-F2	230.6(1)	Na2-F2 ^f	246.3(1)
F3 ^a -Mn-F3	180.0	Na1-O	261.5(2)	Na2-F1	247.3(1)
F1-Mn-F1 ^a	180.0	Na1-O ^c	281.4(2)	Na2-F1 ^f	247.3(1)
F2-Mn-F2 ^a	180.0	Na1-Na2 ^d	326.8(1)	Na2-F2 ^k	272.4(1)
F1-Mn-F3 2x	91.59(4)	Na1-Mn ^g	348.9(1)	Na2-F2 ^b	272.4(1)
F2-Mn-F1 2x	90.78(4)			Na2-Mn ^g	334.0(1)
F2-Mn-F3 2x	90.59(4)	Na1-Winkel O-Na1-O ^c 169.54(7) F1 ^e -Na1-O ^c 94.15(4) F1 ^d -Na1-F2 ^f 162.91(5) F2 ^f -Na1-O 85.15(4) F1 ^e -Na1-F2 162.91(5) F2-Na1-O 85.15(4) F2 ^f -Na1-O ^c 102.89(4) F1 ^d -Na1-F1 ^e 83.20(5) F2-Na1-O ^c 102.89(4) F2 ^f -Na1-F2 78.40(5) F1 ^e -Na1-F2 ^f 96.69(3) F1 ^d -Na1-O 78.10(4) F1 ^d -Na1-F2 96.69(3) F1 ^e -Na1-O 78.10(4) F1 ^d -Na1-O ^c 94.15(4)			
F2-Mn-F3 2x	89.42(4)				
F2-Mn-F1 2x	89.22(4)				
F1-Mn-F3 2x	88.41(4)				
Brückenwinkel					
Mn ^g -F3-Mn	136.81(5)				
O-H 2x	79(3)				
H-O-H	112(2)				
Na2-Winkel F1-Na2-F2 ^k 147.93(4) F2-Na2-F1 ^f 106.04(4) F1-Na2-F1 ^f 74.94(4) F1 ^f -Na2-F2 ^b 147.93(4) F3 ⁱ -Na2-O ^j 101.51(6) F2 ^f -Na2-F2 ^k 73.94(3) F3 ⁱ -Na2-F1 142.51(2) F3 ⁱ -Na2-F2 97.16(4) F2-Na2-F2 ^b 73.94(3) F3 ⁱ -Na2-F1 ^f 142.51(2) F3 ⁱ -Na2-F2 ^f 97.16(4) F2-Na2-F2 ^f 72.57(4) F2-Na2-F2 ^k 140.35(3) O ^j -Na2-F2 ^k 80.58(3) F3 ⁱ -Na2-F2 ^k 66.67(2) F2 ^f -Na2-F2 ^b 140.35(3) O ^j -Na2-F2 ^b 80.58(3) F3 ⁱ -Na2-F2 ^b 66.67(2) O ^j -Na2-F2 139.07(3) O ^j -Na2-F1 79.81(4) F2-Na2-F1 63.65(3) O ^j -Na2-F2 ^f 139.07(3) O ^j -Na2-F1 ^f 79.81(4) F2 ^f -Na2-F1 ^f 63.65(3) F2 ^k -Na2-F2 ^b 124.31(4) F1 ^f -Na2-F2 ^k 76.80(3) F2 ^f -Na2-F1 106.04(4) F1-Na2-F2 ^b 76.80(3)					

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

a = -x,-y,-z	b = -x+1,-y,-z	c = x-1,y,z	d = x,y,z-1
e = x,-y+1/2,z-1	f = x,-y+1/2,z	g = -x,y+1/2,-z	h = x-1,y,z-1
i = x+1,y,z	j = x,y,z+1	k = -x+1,y+1/2,-z	

Tab. 45: H-Brücke in Na₂MnF₅·H₂O

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
O	H	F1	281.0(1)	79(2)	203(2)	171(2)

Das hat zur Folge, daß sowohl die Wassermolekülreihen, als auch die Kationenreihen, welche parallel zur Kettenrichtung verlaufen, “gestreckt” werden. Im Extremfall der Cs-Verbindung liegen die Kationen sowie die Wassermoleküle linear übereinander parallel zur Kettenrichtung und nicht mehr abwechselnd versetzt wie in $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Als Ergebnis davon werden durch das Kristallwasser nicht mehr zwei F-Atome benachbarter MnF_6 -Oktaeder einer Kette verbrückt, sondern zwei F-Atome benachbarter Ketten.

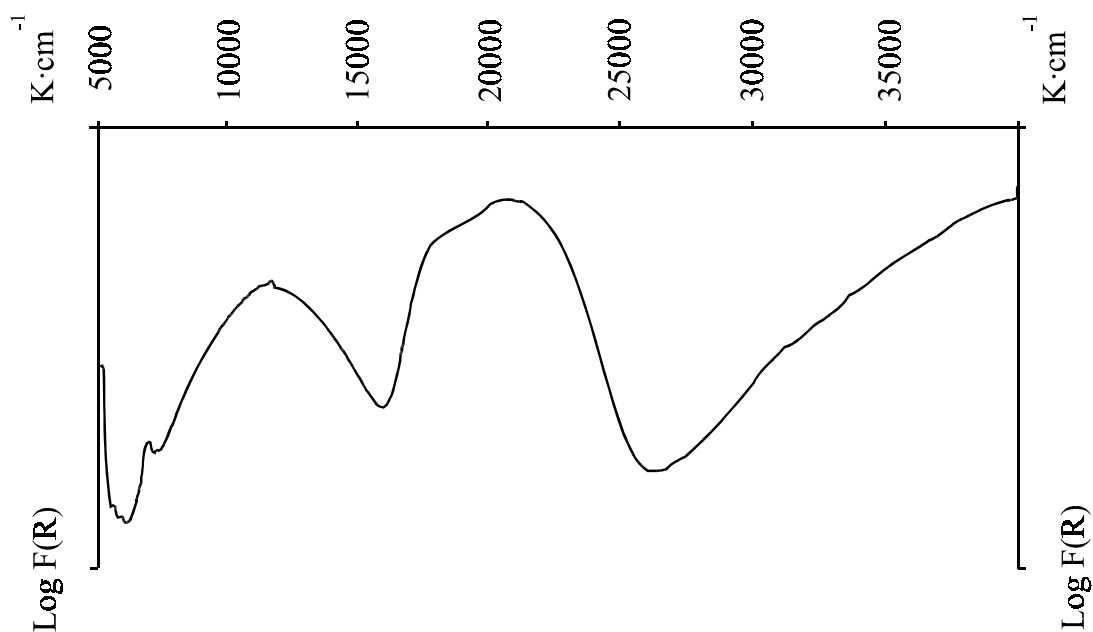
Tab. 46: Vergleich der Verbindungen des Typs $\text{A}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit A = Alkalimetall

A	Na /S16/	K [13]	Rb [50]	Cs [37]
Mn-F lang [pm]	207.9(1)	207.69(2)	208.9(1)	<213.0>
Mn-F mittel [pm]	186.6(1)	186.23(7)	186.0(2)	185.0(6)
Mn-F kurz [pm]	184.0(1)	183.37(7)	183.5(2)	183.7(7)
F-Mn-F lang [°]	180.0	180.0	180.0	180.0
F-Mn-F mittel [°]	180.0	180.0	180.0	177.1(3)
F-Mn-F kurz [°]	180.0	180.0	180.0	178.4(3)
Verzerrung [%]	12.2	12.4	13.1	15.8
Mn-F-Mn [°]	136.81(5)	161.26(7)	175.38(1)	180.0
Mn-Mn-Abstand [pm]	386.7	409.8	417.4	426.0
1. Kettenabstand [pm]	540.7(1)	612.27(3)	623.5(1)	652.1(1)
2. Kettenabstand [pm]	596.2(1)	597.69(2)	623.5(1)	652.1(1)
Kettenrichtung	[010]	[010]	[001]	[001]
KZ von A	Na1: 6 Na2: 8	12	12	12
Ionenradius von A [pm]	102 116	160	173	188
RG Z	P2 ₁ /m 2	P2 ₁ /m 2	Cmcm 4	Cmm2 2
V/Z [Å ³]	124.0	148.9	160.8	180.0
Röntgendichte [g·cm ⁻³]	2.866	2.745	3.498	4.002
a [pm]	540.7(1)	612.27(3)	938.3(2)	974.0(2)
b [pm]	773.3(1)	819.67(2)	821.4(3)	867.4(1)
c [pm]	596.2(1)	597.69(2)	834.8(2)	426.0(1)
β [°]	95.98(1)	96.87(1)		

B.1.5.2 Spektroskopische Untersuchungen an /S16/

Das Ligandfeldspektrum von $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 71 dargestellt. Da die zweite Bande als Schulter auftritt ist die Bestimmung der Lage mit stärkeren Fehlern behaftet. Sie könnte auch bei einer niedrigeren Wellenzahlen liegen, was einen etwas geringeren Wert für Δ und einen etwas höheren für δ_2 zur Folge hätte. Abb. 72 zeigt das IR-Spektrum von /S16/. Eine mögliche Zuordnung der Banden ist aus Tab. 47 ersichtlich.

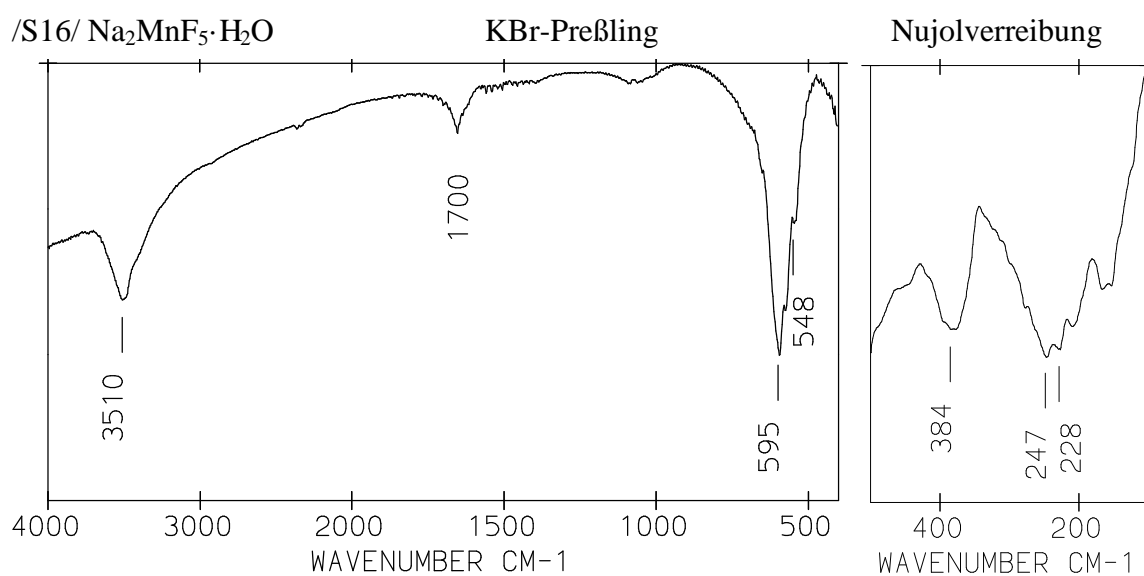
Abb. 71: Ligandenfeldspektrum von $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Spektrum	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$	${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$	Term-Aufspaltung			Farbe des Pulvers	<Oktaeder- streckung> [%]
	Bande I [cm ⁻¹]	Bande II [cm ⁻¹]	Bande III [cm ⁻¹]	Δ [cm ⁻¹]	$2\delta_1$ [cm ⁻¹]	δ_2 [cm ⁻¹]		
/S16/	11600	(19160)	20560	(14293)	5800	(467)	rosarot	12.2

Werte in Klammer sind nicht so genau definiert wie die anderen

Abb. 72: IR-Spektrum von /S16/



Tab. 47: gemessene Wellenzahlen [cm^{-1}], Intensitäten und mögliche Zuordnung der Banden für /S16/

Aufnahme	KBr-Preßl.	Aufnahme	Nujolverr.	Aufnahme	Nujolverr.
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3510 s	$\delta(\text{MnF}) ?$	384 m, b		228 m
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1654 w, b	lib. (H_2O)	377 m, b		210 m
$\nu(\text{Mn-F})$	595 vs, b	$\delta(\text{MnF})$	277 m, sh	Gitterschwingungen	167 m, b
	548 m, sh		247 m		154 m, b

B.1.5.3 $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ bei 150K /S17/

Die Bestimmung der Kristallstruktur bei Raumtemperatur erfolgte erstmals während der Diplomarbeit [55]. In der Struktur liegen als Teilfragmente unverzerrte $[\text{MnF}_3\text{O}_3]$ -Oktaeder (für Mn(III) ungewöhnlich) neben „normal“ Jahn-Teller-verzerrten $[\text{MnF}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaedern vor. Die unverzerrten Oktaeder können aufgrund ihrer C_3 -Lagesymmetrie keine Streckung aufweisen (alle drei Oktaederachsen sind gleich lang). Als Ursache könnte ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt, bei dem die Vorzugsachse rasch die Richtung wechselt oder eine statistische Fehlordnung der Liganden in Frage kommen. Um nun zu überprüfen, ob beim Abkühlen der Kristalle ein Phasenübergang von einer 3-dimensional dynamischen Phase zu einer geordneten Tieftemperaturphase erfolgt, wurde in dieser Arbeit eine Strukturbestimmung bei Tieftemperatur (150 K) durchgeführt. Kürzlich konnte in unserer Arbeitsgruppe ein ähnlicher Phasenübergang an einem Fluoridsulfat von Mn(III) nachgewiesen werden [56]. Hierbei konnte eine 2-dimensional dynamische Phase durch Abkühlen in eine geordnete Phase überführt werden.

Um einen direkten Vergleich zwischen Raumtemperatur- und Tieftemperatur-Struktur zu haben, wurde mit ein und demselben Kristall auch eine Raumtemperaturmessung unter den gleichen Meßbedingungen durchgeführt.

Desweiteren wurden magnetische Messungen an einer Pulverprobe vorgenommen. Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen wurden in [57] veröffentlicht.

Strukturbestimmung bei 150 K

Die Kristalle der Titelverbindung sind weinrot gefärbt und besitzen die Form eines parallel zur langen Hauptachse (c-Richtung) halbierten Rotationsellipsoids. Somit haben sie außer der Grundfläche $\{(010)\text{-Fläche}\}$ keine weiteren ausgebildeten Flächen.

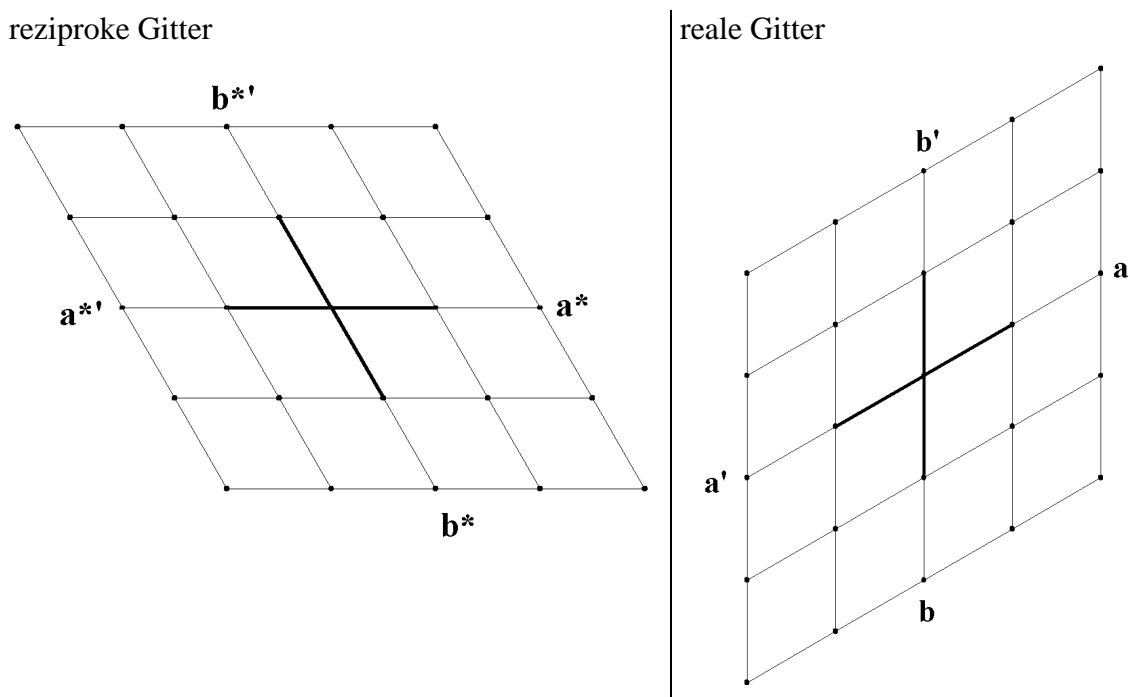
Die Intensitätsdaten wurden auf einem IPDS-Flächendetektorsystem mit MoK_α -Strahlung bei 150 K (295 K) gesammelt. Dafür wurde ein φ -Bereich von $0\text{-}200^\circ$ in 1° -Schritten bei einer Detektordistanz von 54 mm vermessen. Die Meßzeit pro Schritt betrug 1.5 min.

Anhand von 5000 Reflexen wurde eine hexagonale Elementarzelle verfeinert, welche aus Filmaufnahmen mit einer Präzessionskamera und vorhergehenden Messungen [55] bestätigt wurde. Die Gitterparameter sind im folgenden gegenübergestellt:

$$\begin{array}{lll} a = & 1052.5(1) \text{ pm} & c = & 2304.2(1) \text{ pm} & /150 \text{ K/} \\ & 1055.0(1) \text{ pm} & & 2314.0(1) \text{ pm} & /295 \text{ K/} \end{array}$$

Die Intensitätsstatistik des Datensatzes sowie die Filmaufnahmen sprachen eindeutig für die hohe Lauegruppe 6/mmm. Die beobachteten Auslöschungsbedingungen $h\bar{h}l$: $l \neq 2n$ und $00l$: $l \neq 2n$ stellten die Raumgruppen $P6_3/mcm$, $P6_3cm$ und $P\bar{6}c2$ zur Wahl. Jedoch konnte in keiner der drei Raumgruppen eine Strukturlösung gefunden werden. Das ließ vermuten, daß die hohe Lauegruppe durch eine meroedrische Verzwillingung mit einem Zwillingsverhältnis von etwa 1 : 1 vorgetäuscht war und in Wirklichkeit nur trigonale Symmetrie vorliegt. Tatsächlich gelang die Lösung der Struktur, trotz der Verfälschung des Datensatzes durch die Verzwillingung, mit direkten Methoden in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ mit Hilfe des Programms SIR92 [58]. Bei der Strukturverfeinerung zeigte sich eine scheinbare Fehlordnung der Na-Lagen. Dieses Problem konnte durch Verfeinerung der Struktur als Achsenzwilling nach [001] gelöst werden (Abb. 73)

Abb. 73: meroedrischer Achsenzwilling nach [001] in $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

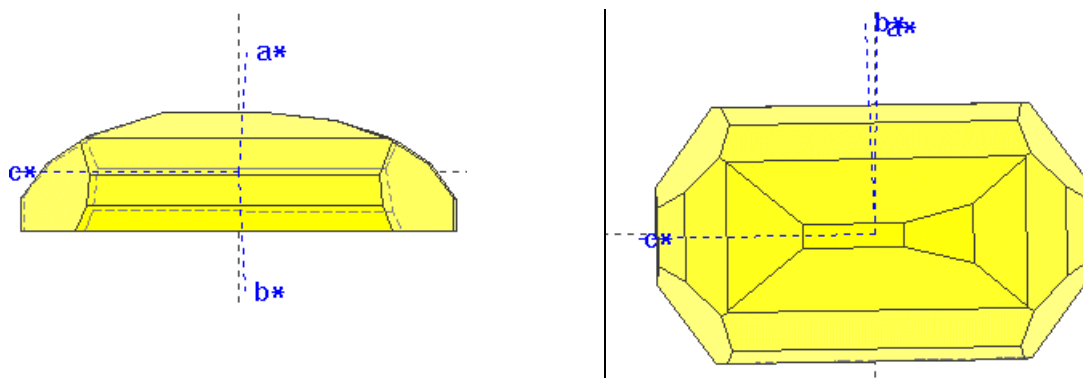


Die H-Atome des Kristallwassers wurden lokalisiert, jedoch mit Vorgabe eines O–H-Abstands von 85(4) pm und eines H–O–H-Winkels von 105° (restraints) verfeinert.

Der Habitus des Kristalls wurde mit 24 Flächen angenähert (Abb. 74) und damit eine numerische Absorptionskorrektur vorgenommen. Dabei muß bedacht werden, daß die Reflexe bei einem Zwillingskristall von beiden Zwillingsdomänentypen je nach Lage im

Kristall unterschiedliche Abschwächung erfahren können und somit Fehler nicht auszuschließen sind.

Abb. 74: angenäherte Kristallform von $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Grundfläche 010)

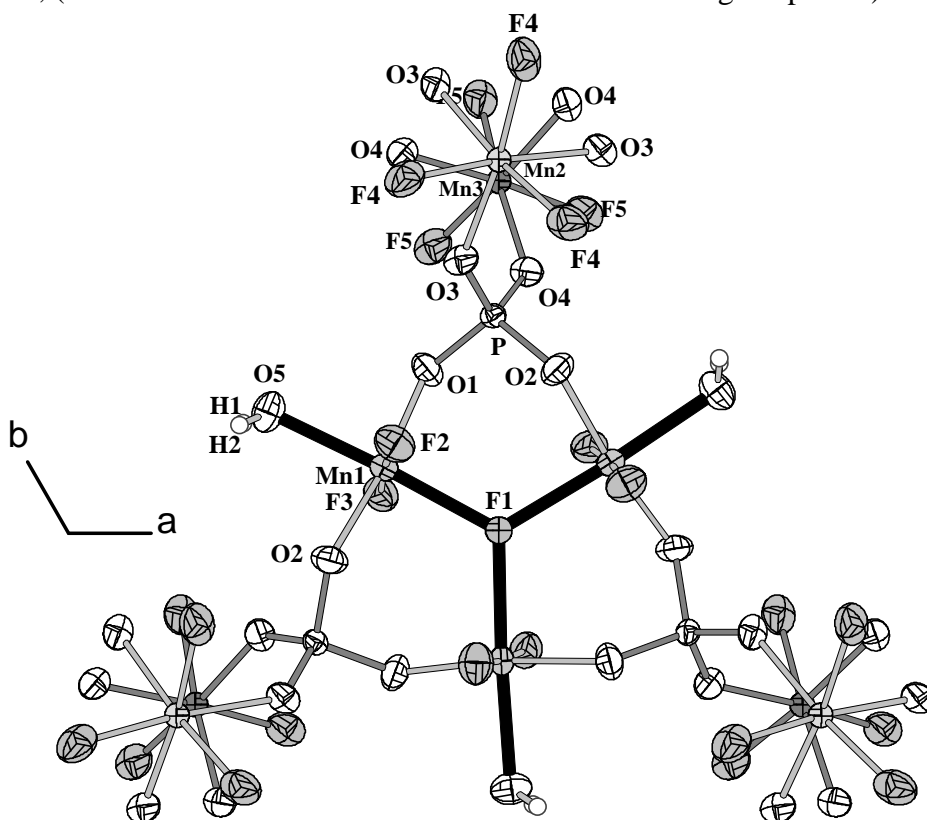


Abschließend konnte das Strukturmodell zu folgenden R-Werten verfeinert werden:

$$\begin{array}{lll} R(I > 2\sigma(I)) = & 0.0225 & wR_2 = 0.0651 \quad /295\text{K}/ \\ & 0.0236 & 0.0651 \quad /150\text{K}/. \end{array}$$

Weitere Angaben zur Strukturbestimmung kann man im Anhang der Tab. 64, die Atomkoordinaten mit Auslenkungsfaktoren der Tab. 82 entnehmen.

Abb. 75: Ausschnitt aus der Anionenschicht in $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ C_3 -Achse durch F1, (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide)



Beschreibung der Kristallstruktur

Das Fluoridphosphat bildet eine Schichtstruktur mit 4 Formeleinheiten von $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ in der Elementarzelle. Drei symmetrieunabhängige Mn-Atome sind unterschiedlich oktaedrisch koordiniert (Abb. 75). Mn1 befindet sich auf allgemeiner Lage und ist von zwei trans-ständig terminalen F-Atomen, zwei ebenfalls trans-ständigen Phosphat-O-Atomen sowie einem terminalen Wassermolekül mit einem μ_3 -Fluoratom in Transposition umgeben. Letzteres liegt auf der 3-zähligen Achse (Lage 4c) fast auf gleicher Höhe wie Mn1 (Unterschied 4 pm), so daß die ungewöhnliche Verknüpfung dreier Oktaeder über eine gemeinsame Ecke mit praktisch planarer Umgebung des μ_3 -Fluoratoms realisiert wird. Durch diese Brückenfunktion ist die O5–Mn1–F1-Achse schon geschwächt, so daß sie durch den Jahn-Teller-Effekt eine zusätzliche Schwächung erfährt. Mit $\langle 221.6 \text{ pm} \rangle$ (Tab. 49) gehört die Mn1–F1-Bindung mit zu den längsten ihrer Art. Sie ist sogar noch um $\langle 11.3 \rangle \text{ pm}$ länger als eine vergleichbare Fe(II)–F-Bindung in dem Fluoridphosphat $\text{Cs}_8\text{Fe}_{15}\text{F}_{10}(\text{PO}_4)_{12}$ [59]. In dieser Verbindung wirkt das entsprechende F-Atom ebenfalls μ_3 -verbrückend, jedoch haben die Fe-Atome nur eine Koordinationszahl 5. Trotzdem zeigt der Vergleich den starken Einfluß des Jahn-Teller-Effekts, da es sich bei der Fe-Verbindung um Fe(II) handelt, das eher einen größeren Ionenradius als Mn(III) hat. Ein weiteres Beispiel für ein μ_3 -verbrückendes Fluoratom findet sich im Fluorapatit [60], bei dem das F-Atom drei $[\text{CaO}_5\text{F}]$ -Oktaeder verknüpft.

Jeweils zwei benachbarte Mn1-Oktaeder in $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ sind über ein Phosphat-Tetraeder verbrückt, so daß eine Baugruppe aus drei Oktaedern und Tetraedern über Eckenverknüpfung gebildet wird. Diese werden an den freien O-Koordinationsstellen der PO_4 -Tetraeder über die $[\text{MnF}_3\text{O}_3]$ -Oktaeder von Mn2 und Mn3 zu einer trigonalen Schicht verknüpft (Abb. 76). Die H_2O -Liganden dreier benachbarter Gruppen bilden um die 3-zählige Achse in $1/3 \ 2/3 \ z$ nur sehr schwache O–H \cdots O-Wasserstoffbrücken zu einem sechsgliedrigen Ring aus (O5 \cdots O5' 297.2 pm, O5–H1 \cdots O5' 105.9°). In c-Richtung oberhalb des Wasserstoffbrückenrings liegen die Mn2-Oktaeder und unterhalb die Mn3-Oktaeder ein und derselben Schicht. Starke O–H \cdots F-Brücken bilden die H-Atome zu den Mn2- und Mn3-Oktaedern benachbarter Schichten (Tab. 48).

In [001]-Richtung wechseln sich die Anionenschichten derart ab, daß eine Schichtenfolge ABA'B' resultiert, bei der die Oktaedertripel benachbarter Schichten jeweils um 60° verdreht sind (Abb. 77). Alle Natriumatome sind mehr oder weniger verzerrt oktaedrisch von den O- und F-Atomen koordiniert. Na1 in 00¼ und Na2 in 000 liegen somit wie F1 auf der dreizähligen Achse in 00z, wodurch Na–F–Na-Ketten entstehen. Die restlichen Na-Atome befinden sich in Kanälen entlang der c-Achse. Betrachtet man die Verknüpfung der Na-Oktaeder untereinander, so bilden Na2 und Na4 eine Schicht kantenverknüpfter Oktaeder in Höhe $z = 0, \frac{1}{2}$. Bei Na1, Na3 und Na5 liegt diese in Höhe $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$. Somit wechseln sich Anionen- und Kationen-Polyederschichten entlang [001] ab.

Abb. 76: $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ entlang [001] (mit O–H... O-Brücken)

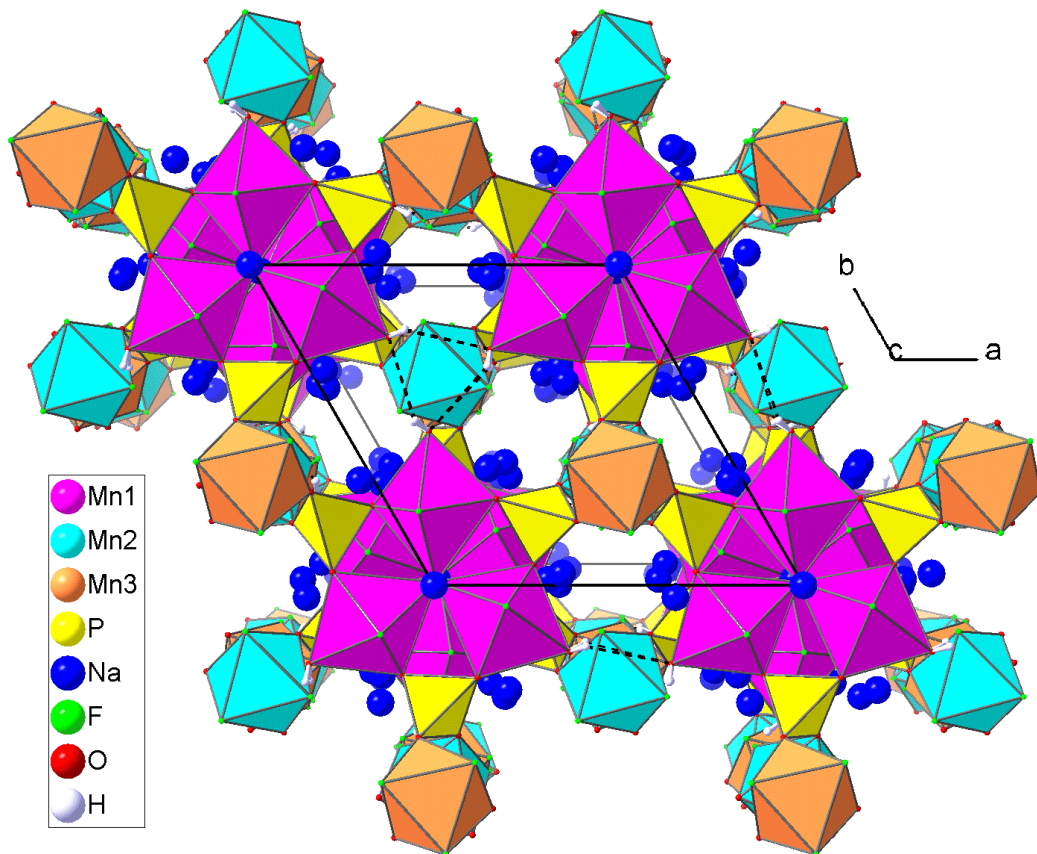
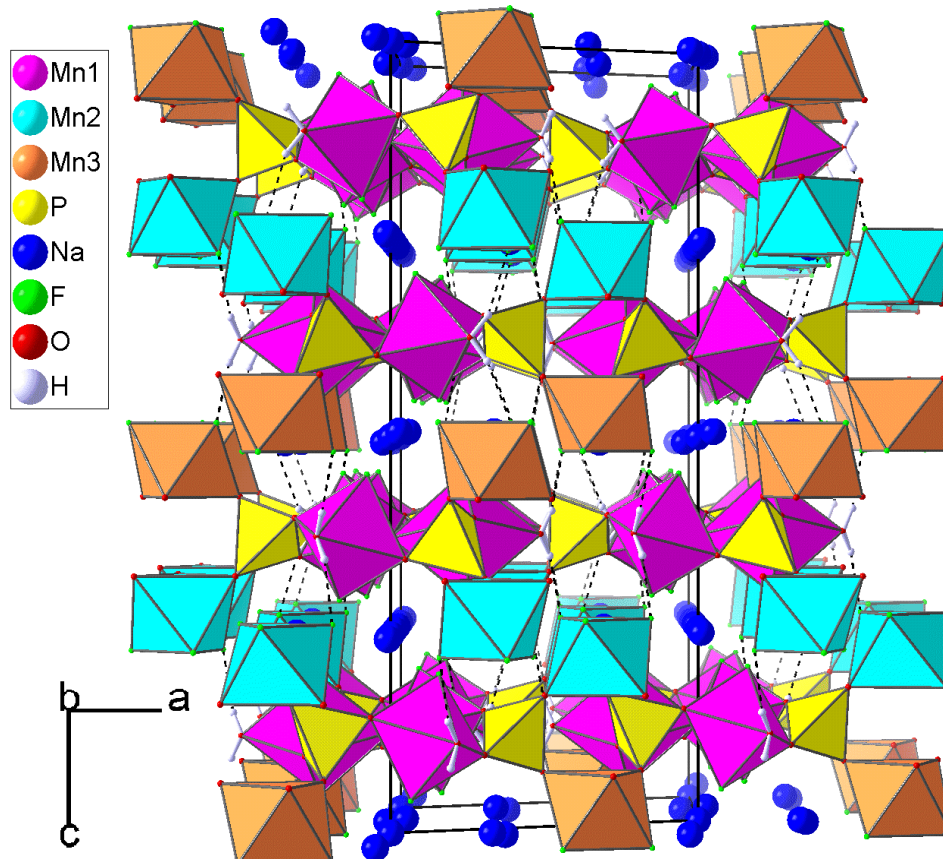


Abb. 77: Stapelung der Anionenschichten (mit O–H... F-Brücken)



Während die Mn1-Oktaeder mit 16.7% stark gestreckt sind, zeigen die $[\text{MnF}_3\text{O}_3]$ -Oktaeder von Mn2 und Mn3 mit facialer Anordnung der F- bzw. O-Liganden keine Streckung, da sie die Lagesymmetrie C_3 besitzen. Damit ist es nicht möglich, die Entartung des Grundzustandes bei einem d^4 -high-spin-System aufzuheben. Alle Oktaederachsen sind deshalb symmetriebedingt gleich lang. Zwei Möglichkeiten für eine Verzerrung beständen darin, daß zum einen durch eine kooperative Jahn-Teller-Ordnung die Symmetrie der gesamten Struktur erniedrigt wird, so daß die 3-zählige Lagesymmetrie im Mn2 und Mn3 aufgehoben wird. Danach wäre ein translationsgleicher Übergang von der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ zur maximalen monoklinen Untergruppe $C2/c$ zu erwarten. Eine zweite Möglichkeit wäre ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt, bei dem die langen und kurzen Oktaederachsen im zeitlichen Mittel überlagert erscheinen, wodurch die 3-zählige Lagesymmetrie im Beugungsbild erhalten bleibt.

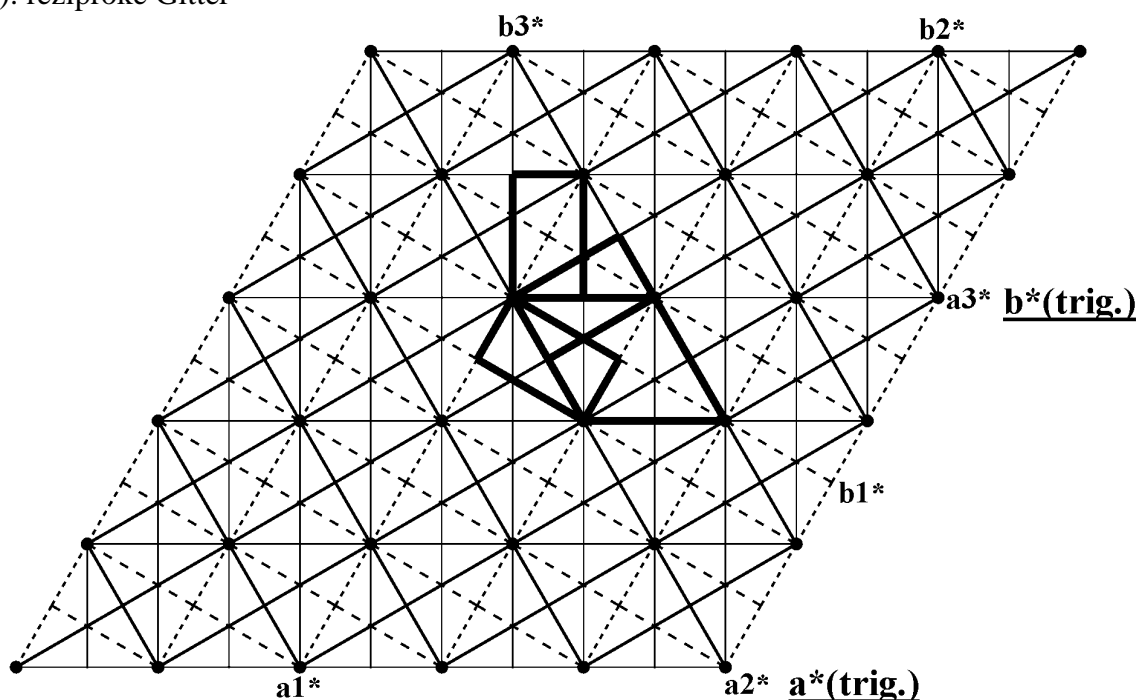
Für den ersten Fall der Symmetrierniedrigung ($P\bar{3}c1 \xrightarrow{t^2} P1\frac{2}{c}1$ ($C2/c$)) müßte die

Metrik innerhalb der Fehlergrenzen hexagonal bleiben. Die Abkühlung des Kristalls auf 150 K erfolgte stufenweise, wobei das Reflexprofil ausgewählter Reflexe überprüft wurde. Dabei konnten keine Aufspaltungen oder andere Unstetigkeit und keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden, die auf einen möglichen Phasenübergang in $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ bis 150 K hinweisen würden. Wenn trotzdem nur die monokline Raumgruppe $C2/c$ vorläge, so müßte die gefundene hexagonale Lauegruppe durch eine Verdrillung (dreizähliger Achsenzwilling nach $[001]$) vorgetäuscht werden. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurde das Strukturmodell aus der Verfeinerung als trigonaler Zwilling in die monokline Aufstellung transformiert (Abb. 78). Dabei wurden alle möglichen Kombinationen der Anordnung der langen Achsen an Mn2 und Mn3 unter Vorgabe einer 5% igen Verzerrung (Erfahrungswert) getestet. Die vorgegebene Streckung sollte ein mögliches Verharren der Verfeinerung in einem Pseudominimum verhindern. Jedoch ergaben sich bei keinem der Strukturmodelle signifikant bessere R-Werte, so daß die Beschreibung der Struktur in $P\bar{3}c1$ als sinnvoll erscheint.

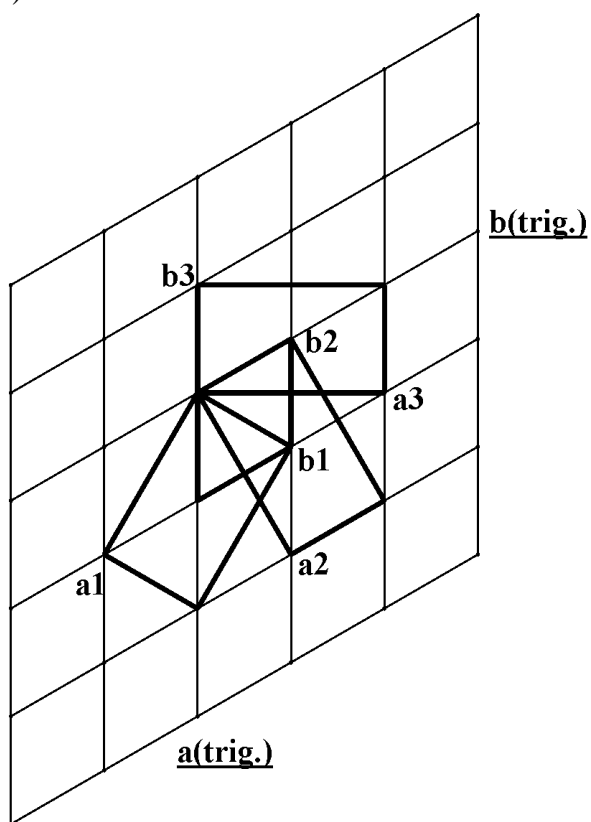
Für die zweite Möglichkeit (dynamischer Jahn-Teller-Effekt) müßte man, genügend unterschiedliche Oktaederachsenlänge vorausgesetzt, in Bindungsrichtung leicht gestreckte Auslenkungsellipsoide der betreffenden Liganden beobachten. Daß dies hier der Fall ist, zeigt Abb. 79. Hierbei ist aber zu beachten, daß die mittleren Auslenkungsamplituden normale Werte annehmen (0.1 bis 0.15 Å) und sich kaum von den entsprechenden Liganden am verzerrten Oktaeder um Mn1 unterscheiden. Auch ist die Abnahme der Auslenkungsfaktoren von der Raumtemperatur- zur Tieftemperatur-Struktur für alle Atome gleichmäßig. Eine statistische Orientierung statisch verzerrter Oktaeder entlang der drei alternativen Richtungen könnte ebenfalls für die in Bindungsrichtung stehenden Auslenkungsfaktoren verantwortlich sein. Somit ist der Jahn-Teller-Effekt in /S17/ verschieden stark wirksam, einmal sehr schwach (Mn2 und Mn3) und einmal sehr stark (Mn1). Daß dies parallel in ein und derselben Kristallstruktur vorkommt, ist sehr bemerkenswert.

Abb. 78: Überlagerung der Gitter beim monoklinen Drilling in $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

a): reziproke Gitter



b): reale Gitter



Transformationen

Transformationsmatrix für Gitterkonstanten und Reflexe:

$P \bar{3}c1 \rightarrow C2/c$

$$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Transformation der Atomlagen:

$$x_1(m.) = \frac{x}{2}, y_1(m.) = -\frac{x}{2} + y, z_1(m.) = z$$

$$x_2(m.) = -\frac{y}{2}, y_2(m.) = x - \frac{y}{2}, z_2(m.) = z$$

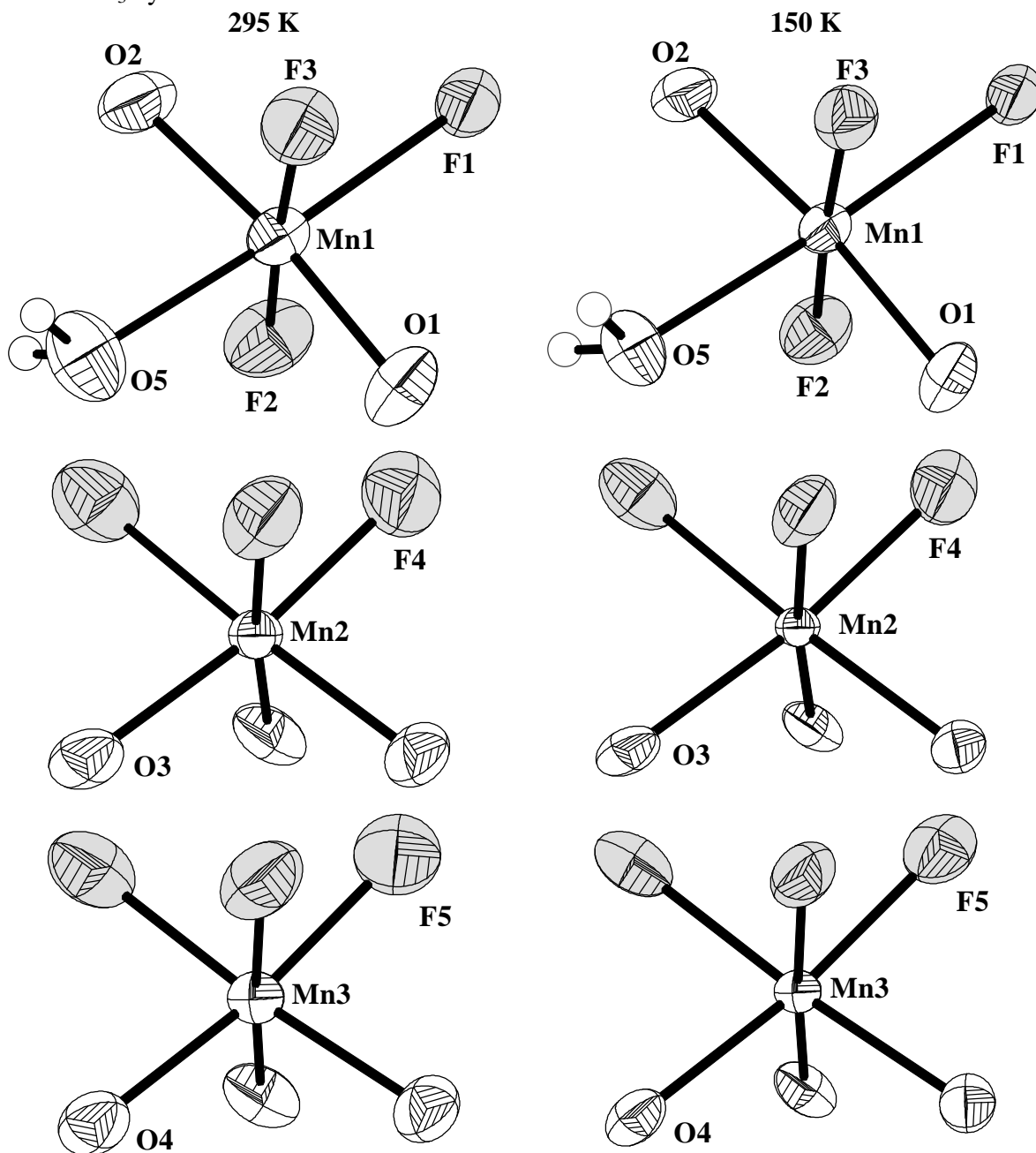
$$x_3(m.) = -\frac{x}{2} + \frac{y}{2}, y_3(m.) = -\frac{x}{2} + \frac{y}{2}, z_3(m.) = z$$

(x, y, und z = Koordinaten von $P \bar{3}c1$)

SHELXL-Instruktionen zur Verfeinerung:

TWIN 0.5 1.5 0 -0.5 0.5 0 0 0 1 3
BASF 0.33 0.33

Abb. 79: Vergleich der Auslenkungsellipsoide(mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) bei 295 K und 150 K beim statisch verzerrten Oktaeder um Mn1 sowie den beiden C₃-symmetrischen Oktaedern um Mn2 und Mn3



Tab. 48: H-Brücken in Na₇Mn₅(H₂O)₃F₁₃(PO₄)₃ bei **150 K** und 295 K

Donator	H	Akzeptor	D... A [Å]	D-H [Å]	H... A [Å]	D-H... A [°]
O5	H1	F5	267.7(3)	83(4)	187(4)	164(4)
			2.691(4)	0.86(4)	1.89(4)	156(4)
O5	H2	F4	270.1(3)	82(4)	192(4)	158(4)
			272.4(4)	82(4)	193(4)	162(5)

Tab. 49: Ausgewählte Abstände und Winkel für Na₇Mn₅(H₂O)₃F₁₃(PO₄)₃ **150 K** u. **295 K**

Mn1 Umgebung		Mn2 und Mn3 Umgebung		P Umgebung	
Mn1-F1	221.4(1) 221.9(1)	Mn2-O3 3x	198.8(2) 198.8(2)	P-O2	154.0(2) 154.1(2)
Mn1-O5	216.8(2) 217.4(2)	Mn2-F4 3x	195.4(2) 195.4(2)	P-O1	153.8(2) 153.9(2)
Mn1-O1 ^a	190.7(2) 190.8(2)	Mn3-O4 3x	197.7(2) 197.9(2)	P-O3	152.8(2) 153.0(2)
Mn1-O2	190.1(2) 190.3(2)	Mn3-F5 3x	195.3(2) 195.4(2)	P-O4	152.6(2) 152.4(2)
Mn1-F3	186.0(2) 186.1(2)	F4-Mn2-O3 3x	172.34(8) 172.28(8)	O4-P-O3	113.09(9) 112.96(9)
Mn1-F2	185.5(2) 185.6(2)	O3-Mn2-O3 3x	95.69(8) 95.75(8)	O4-P-O2	110.17(10) 110.42(11)
O5-H1	84(3) 86(3)	F4 ^c -Mn2-O3 3x	91.96(7) 91.95(8)	O3-P-O1	110.09(11) 110.10(11)
O5-H2	82(3) 82(3)	F4-Mn2-F4 3x	88.41(8) 88.22(8)	O4-P-O1	108.00(12) 107.94(13)
O5-Mn1-F1	177.06(5) 176.98(6)	F4-Mn2-O3 3x	83.95(7) 84.08(7)	O1-P-O2	107.92(10) 107.99(10)
F2-Mn1-F3	175.76(7) 175.88(7)	F5-Mn3-O4 3x	173.26(8) 173.11(9)	O3-P-O2	107.46(12) 107.34(12)
O2-Mn1-O1 ^a	173.52(8) 173.42(8)	O4-Mn3-O4 3x	96.62(8) 96.83(8)		
O1 ^a -Mn1-F1	95.65(7) 95.71(8)	F5-Mn3-O4 3x	89.78(7) 89.58(8)		
F3-Mn1-O2	95.38(8) 95.33(8)	F5-Mn3-F5 3x	88.72(8) 88.49(8)		
F2-Mn1-O1 ^a	93.45(9) 93.39(9)	F5-Mn3-O4 3x	84.68(7) 84.85(8)		
F2-Mn1-O5	92.78(10) 92.88(10)				
		Brückenwinkel			
F3-Mn1-O5	91.46(9) 91.24(10)	Mn1-F1-Mn1 3x	119.949(11) 119.954(11)		
O2-Mn1-F1	90.53(7) 90.58(8)	P-O1-Mn1	132.72(13) 133.01(13)		
F2-Mn1-F1	88.18(15) 88.26(15)	P-O2-Mn1	134.65(13) 134.92(13)		
F3-Mn1-F1	87.58(15) 87.62(15)	P-O3-Mn2	136.50(11) 137.00(11)		
O1 ^a -Mn1-O5	87.07(8) 87.02(8)	P-O4-Mn3	136.95(11) 137.50(12)		
F3-Mn1-O1 ^a	86.85(8) 86.87(9)				
O2-Mn1-O5	86.79(8) 86.73(8)				
F2-Mn1-O2	84.78(9) 84.87(9)				

An einer Pulverprobe wurden Messungen der Magnetisierung mittels eines SQUID-Magnetometers im Temperaturbereich $1.8 < T < 350 \text{ K}$ und im Magnetfeld $H < 55 \text{ kG}$ durchgeführt. Mit fallender Temperatur nimmt die magnetische Suszeptibilität zu und erreicht bei $3.3(1) \text{ K}$ ein scharfes Maximum (Abb. 80). Dies kann auf einen Übergang zu einer antiferromagnetischen 2D- oder 3D-Ordnung hinweisen. Um dies zu überprüfen, wurde eine Anpassung der gemessenen Suszeptibilitätswerte an das 2D-Modell nach Lines [61] sowie die Hochtemperaturentwicklung nach Rushbrooke und Wood [62] durchgeführt. Beide Approximationen können das Maximum der magnetischen Suszeptibilität bei $3.3(1)$ nicht erklären, da nur oberhalb 60 K eine befriedigende Anpassung der Modelle an die Messwerte möglich war. Die erwähnten Modelle gehen von einer kurzreichweitigen antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung innerhalb einer Schichtstruktur aus.

In /S17/ weicht jedoch die reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen $T(\chi_{\text{max}}) = 3.3 \text{ K}$ und 35 K vom linearen Curie-Weiss-Gesetz ab. Diese Abweichung sollte erst unterhalb von $T(\chi_{\text{max}})$ beobachtbar sein, falls eine kurzreichweitige Austauschwechselwirkung vorliegt. Messungen des Temperaturverhaltens der Magnetisierung bei schwachem angelegtem Magnetfeld ($H = 50 \text{ G}$) zeigten nach Nullfeldeinkühlung mit steigender bzw. fallender Temperatur einen deutlichen Abfall bzw. Anstieg der Magnetisierungswerte bei $T = 3.3 \text{ K}$ (Abb. 81). Dieses Verhalten in Verbindung mit einer unterhalb von $T = 3.3 \text{ K}$ zu beobachtenden Divergenz der Magnetisierungswerte ist charakteristisch für einen 3D-Phasenübergang [21]. Das Maximum der magnetischen Suszeptibilität bei 3.3 K ist daher eindeutig der Neel-Temperatur zum 3D-Übergang zuzuordnen.

Dies bedeutet, daß in /S17/ die Austauschwechselwirkungen zwischen den Schichten mit $J < kT_N$ von vergleichbarer Größenordnung wie die Wechselwirkungen innerhalb einer Schicht sind. Mögliche Pfade für magnetische Superaustauschwechselwirkungen sind zum einen in den Oktaedertripeln über Mn1-F1-Mn1' möglich. Diese wären aufgrund des großen Mn-F-Abstandes und des 120° -Brückenwinkels nur schwach, müßten aber antiferromagnetischer Natur sein, da laut der Jahn-Teller-Verzerrung an Mn1 zwei halbbesetzte d_z^2 -Orbitale beteiligt sind. Eine colineare antiparallele Spinanordnung ist wegen der Anordnung der Mn-Zentren im Dreieck jedoch nicht widerspruchsfrei möglich ("magnetische Frustration"), so daß entweder eine 120° -Anordnung der Spins resultieren kann oder jeweils einer von 3 Spins undefiniert bleibt. Eine weitere Austauschmöglichkeit bestünde über die PO_4 -Gruppen zwischen Mn1 und Mn2/Mn3 unter Ausbildung einer 2D-Kopplung innerhalb der Schichten.

Schließlich sind Kopplungen zwischen den Schichten über $\text{O-H}\cdots\text{F}$ -Brücken, sowie über die Na-Ionen denkbar. Diese Wechselwirkungen innerhalb der Schichten und zwischen den Schichten sind offenbar in der Summe von ähnlicher Größe, so daß sofort eine dreidimensionale Ordnung erfolgt.

Abb. 80: magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur

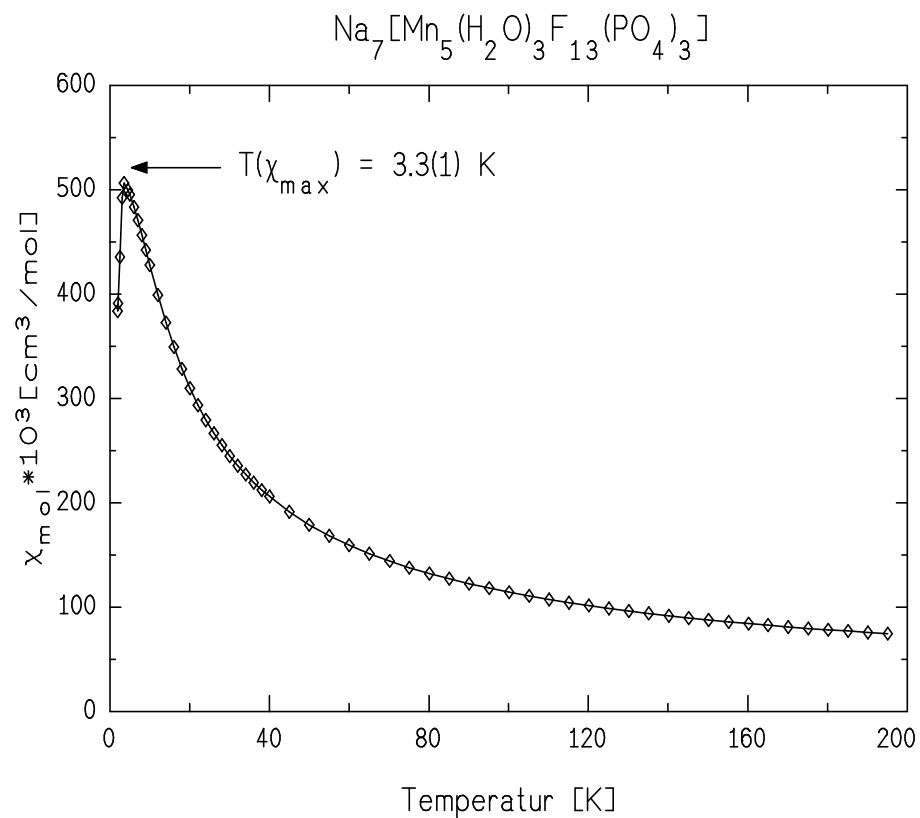
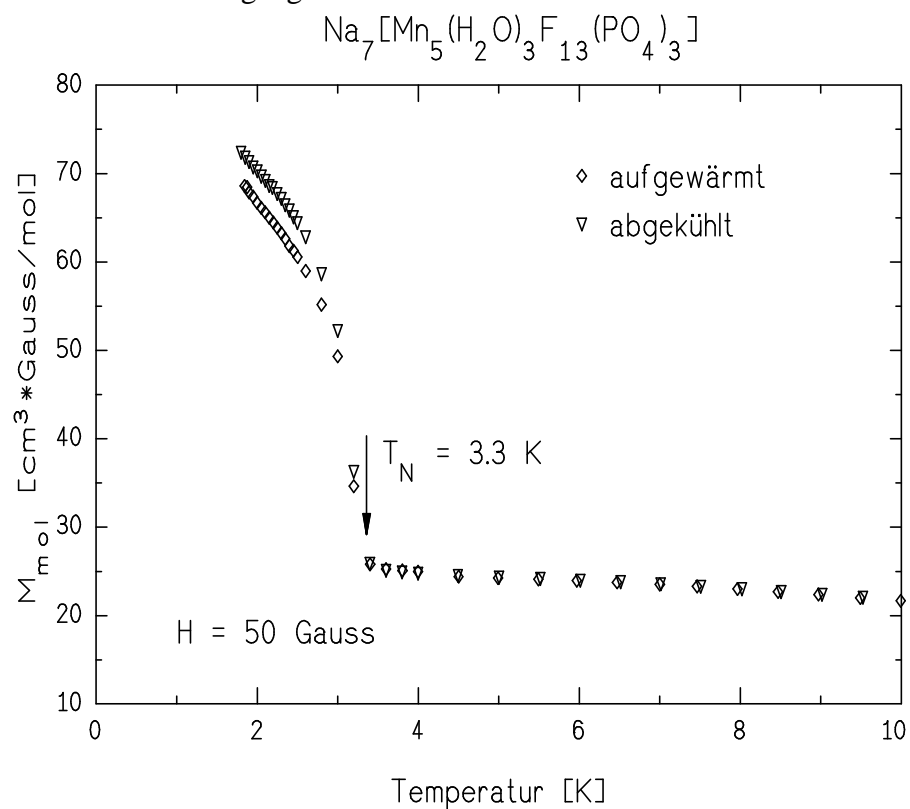


Abb. 81: Ausschnitt des Verlaufs der Magnetisierung bei kleinem Feld in der Nähe des 3D Phasenübergangs



B.1.6 Verbindungen mit K^+ als Gegenionen

Die Fluoromangante(III) des Kaliums sind wie die der anderen Alkalimetalle strukturell gut untersucht. Als Beispiele wären hier die Kettenverbindung $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ [49,13] (isotyp zu /S16/), die Kettenstruktur von $K[MnF_4(H_2O)]$ mit transständigen Wasserliganden in der Kette [63] und die Schichtstruktur des $KMnF_4$ [64] zu nennen.

Von den Fluoridphosphaten wurde über $K_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ /S18/ bereits in der Diplomarbeit [55] berichtet. Da in der vorliegenden Arbeit die verwandte Eisenverbindung /S19/ strukturell charakterisiert wurde, wird die Mn-Verbindung zum Vergleich mit herangezogen. Ebenfalls in der Diplomarbeit wurde die zu /S18/ und /S19/ ähnliche Struktur von $Na_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ /S20/ beschrieben. Alle drei Fluoridphosphate (/S18/-/S20/) bilden Kettenstrukturen vom Typ $\infty [M^{III}(H_2PO_4)_{2/2}F_2(HPO_4)_{2/2}]$ und wurden aus flußsaurer Mn(III)- bzw. Fe(III)-Lösung durch die Diffusionsmethode mit Ethanol bzw. die Eindampfmethode (für /S18/) kristallisiert. Um nach möglichen weiteren Phasen zu suchen, wurden nun die einzelnen Komponenten im System $K / Mn(III) / HF / H_2O / H_3PO_4$ in den Mengenbereichen (bezogen auf ein Mol Mangan) K 2-6; HF 30-160; H_3PO_4 0-220 mol variiert. Außerdem wurden die Gesamtkonzentrationen der Reaktionslösungen stufenweise verändert. Dabei wurden außer der Fe-Verbindung /S19/ keine neuen Phasen gefunden. Im experimentellen Teil sind ausführliche Details zu den Darstellungen beschrieben.

Aufgrund der gleichen Kationen sind im nächsten Kapitel die Strukturbestimmungen der Kaliumverbindungen gegenübergestellt. Eine vergleichende Strukturbeschreibung aller drei Fluoridphosphate soll aber erst im daran anschließenden Kapitel erfolgen.

B.1.6.1 $K_2[M(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ (M = Mn /S18/, Fe /S19/)

Strukturbestimmung

Beide Kaliumverbindungen wurden bei RT auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit MoK_{α} -Strahlung vermessen. Die Messungen erfolgten im Winkel 2θ bis 60° . Da im Gegensatz zur triklinen Mn-Verbindung die Fe-Verbindung monoklin kristallisiert, wurden für letztere nur die Reflexe einer viertel Kugel im reziproken Raum gemessen. Beide Datensätze wurden außer einer Lorentz- und Polarisationskorrektur einer Untergrundkorrektur unterzogen (Programm XCAD4).

Anhand von 25 Reflexen im Hochwinkelbereich wurden folgende Elementarzellen verfeinert:

K₂[Mn(H₂PO₄)F₂(HPO₄)] /S18/

P $\bar{1}$

a=482.8(1) pm $\alpha=89.574(5)^\circ$

b=830.2(1) pm $\beta=87.561(5)^\circ$

c=1077.3(1) pm $\gamma=87.634(5)^\circ$

K₂[Fe(H₂PO₄)F₂(HPO₄)] /S19

P2₁/c

a=481.78(4) pm $\alpha=90.00^\circ$

b=833.70(4) pm $\beta=92.876(6)^\circ$

c=1085.75(6) pm $\gamma=90.00^\circ$

Die Strukturlösung mittels Patterson-Methode lieferte für die Mn-Verbindung die Atomkoordinaten der Mn-, P- und K-Atome. Durch Verfeinerungen gegen F_o²-Daten konnten die restlichen Atome aus den Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden.

Für die Fe-Verbindung konnten die verfeinerten Atomlagen der Mn-Verbindung (von einer symmetrieunabhängigen Kette) als Startwerte übernommen und anschließend verfeinert werden. Im Gegensatz zur Mn-Verbindung wurden bei der Fe-Verbindung die H-Atome mit 85(3) pm an ihre entsprechenden O-Atome fixiert. In beiden Fluoridphosphaten sind die H-Atomlagen des zweiten Wasserstoffs am PO₄-Tetraeder (H2 für Fe, H2 und H4 für Mn) nur zur Hälfte besetzt, um das in der Formeleinheit gegebene HPO₄²⁻-Ion zu realisieren. Würde man diese Lagen voll besetzen, käme man zur Summenformel K₂[M(H₂PO₄)F₂(H₂PO₄)]. Die statistische Fehlordnung dieser H-Atome liegt in einer unsymmetrischen Wasserstoffbrücke begründet und wird ausführlich in der Strukturbeschreibung diskutiert.

Für beide Verbindungen wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Die Absorption wurde nur für die Mn-Verbindung korrigiert (empirisch mittels ψ -Scans), bei der Fe-Verbindung brachte eine Absorptionskorrektur keine nennenswerte Verbesserung der Strukturmodellverfeinerung. Abschließend konvergierten die R-Werte gegen:

R (I>2 σ (I)) =	0.0189	wR ₂ = 0.0538	/S18/
	0.0244	0.0782	/S19/.

B.1.6.2 Vergleich mit der Na-Verbindung /S20/

Strukturbestimmung von /S20/

Na₂[Mn(H₂PO₄)F₂(HPO₄)] wurde ebenfalls auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4) bei RT mit MoK α -Strahlung vermessen. Die Reflexintensitäten wurden auch hier bis 60° 2 θ gesammelt und anhand von 25 Reflexen eine monokline Elementarzelle verfeinert, die der K-Verbindungen ähnlich ist (s.u.). Bei der Strukturverfeinerung zeigte sich eine statistische Fehlordnung des H2-Atoms, so daß es analog zu den K-Verbindungen mit 50% Besetzung auf allgemeiner Lage verfeinert wurde. Für /S20/ wurde eine Extinktionskorrektur als auch eine empirische Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans durchgeführt. Das Strukturmodell konnte zu R (I>2 σ (I)) = 0.0270 und wR₂ = 0.0792 verfeinert werden.

Einzelheiten zur Strukturbestimmung der drei Fluoridphosphate (/S18/-/S20/) kann man der Tab. 65 im Anhang entnehmen, ein Vergleich der Lageparameter und Auslenkungsfaktoren ist mit Tab. 83 möglich.

Beschreibung und Vergleich der Kristallstrukturen von /S18/-/S20/

Die Fluoridphosphate /S18/-/S20/ sind untereinander strukturell eng verwandt und bilden Kettenstrukturen des Typs $\infty [M^{III}(H_2PO_4)_{2/2}F_2(HPO_4)_{2/2}]$. Während /S19/ und /S20/ in $P2_1/c$ kristallisieren, bildet /S18/ eine trikline Variante des Kettentyps (Tab. 50). Die Zentralatome (Mn/Fe) liegen auf dem Symmetriezentrum in 000 und zusätzlich $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ für /S18/. Sie realisieren eine oktaedrische Koordination $[MF_2O_4]$, welche sich aus zwei transständigen terminalen Fluoratomen (F, F') sowie vier zu den P-Atomen der H_xPO_4 -Ionen verbrückenden Sauerstoffatomen (O1 O1' und O2 O2') zusammensetzt (Abb. 82). In der triklinen KMn-Verbindung befinden sich symmetriebedingt zwei unabhängige $[MF_2O_4]$ -Oktaeder, so daß natürlich für den zweiten Oktaeder zusätzliche Atomnamen resultieren. Im Folgenden sollen jedoch zur Vereinfachung nur die Atomnamen der monoklinen Verbindungen zur Strukturbeschreibung genutzt werden, welche analog zum Mn1-Oktaeder in /S18/ benannt sind.

Aus der Sauerstoffverbrückung des $[MF_2O_4]$ -Oktaeders zu vier P-Atomen resultiert letztendlich eine Kette, in der die $[MF_2O_4]$ -Oktaeder über jeweils zwei PO_4 -Tetraeder eckenverknüpft sind (Abb. 83). In allen drei Verbindungen verlaufen die Ketten in [100]-Richtung. Bezüglich der speziellen Lage der Zentralatome stoßen die Ketten zum einen durch die Zellmitte ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) und zum anderen durch den Koordinatenursprung der Elementarzelle, wodurch aufgrund der Zellmetrik eine verzerrt pseudohexagonale Kettenpackung entsteht.

Die Elementarzelle der triklinen Mn-Verbindung ist den anderen sehr ähnlich, so daß sich die zwei symmetrieunabhängigen Ketten in /S18/ in ihrer Geometrie nur wenig unterscheiden. Dreht man die Kette mit Mn2 ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) um 45° und verschiebt sie in den Zellursprung, so erhält man eine Überlagerung mit der Kette durch Mn1 (000). Aus Abb. 84a) wird deutlich daß bei vollständiger Überlagerung der $[MnF_2O_4]$ -Oktaeder, die sich sehr gut realisieren läßt, der Unterschied in der Verknüpfung zu den H_xPO_4 -Tetraedern liegt. Die größte Bindungslängendifferenz zwischen den Oktaedern beträgt nur 0.9 pm, die größte Winkeldifferenz 1.25° .

Tab. 50: Vergleich der Gitterparameter von /S18/-/S20/

$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S18/	$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S19/	$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S20/
$\text{P}\bar{1}$ $Z = 2$	$\text{P2}_1/\text{c}$ $Z = 2$	$\text{P2}_1/\text{c}$ $Z = 2$
a: 482.8(1) pm ∞ : 89.574(5)°	a: 481.78(4) pm	a: 470.5(1) pm
b: 830.2(1) pm β : 87.561(5)°	b: 833.70(4) pm β : 92.876(6)°	b: 812.9(2) pm β : 90.297(5)°
c: 1077.3(1) pm γ : 87.634(5)°	c: 1085.75(6) pm	c: 1006.8(2) pm
V: 431.1(1) Å ³	V: 433.2(1) Å ³	V: 385.1(2) Å ³

Abb. 82: zu Oktaedern und Tetraedern vervollständigte asymmetrischen Einheiten von /S18/-/S20/ projiziert aus der [010]-Richtung, Auslenkungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

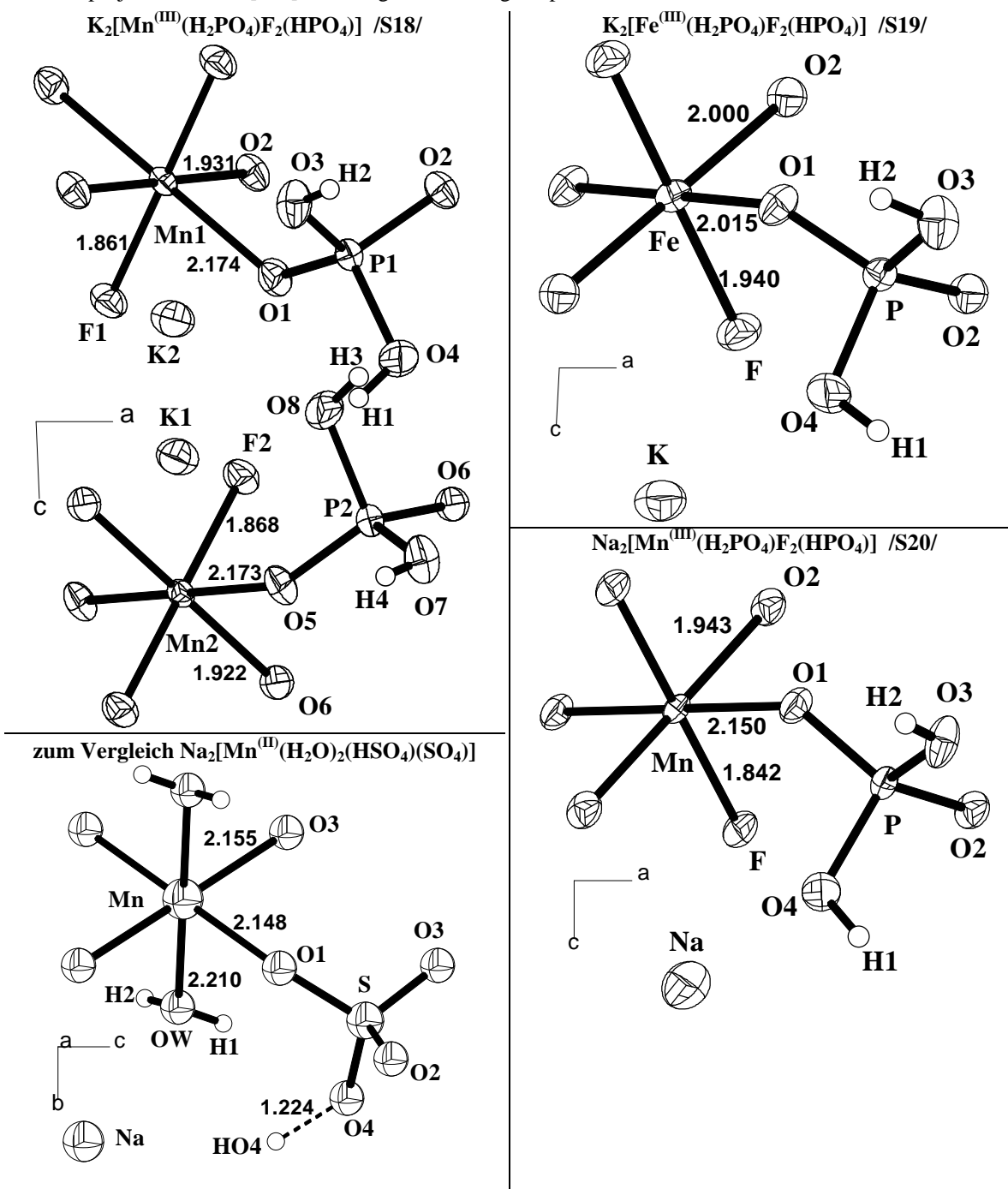


Abb. 83: Zwei benachbarte Ketten durch 000 und 010 am Beispiel von /S20/ mit starken O–H...O-Brücken, eine mögliche Fehlordnungsvariante wurde mit gezeichnet (dicke schwarze O3–H2-Bindung = H2 besetzt, helle dünne O3–H2-Bindung = H2 nicht besetzt)

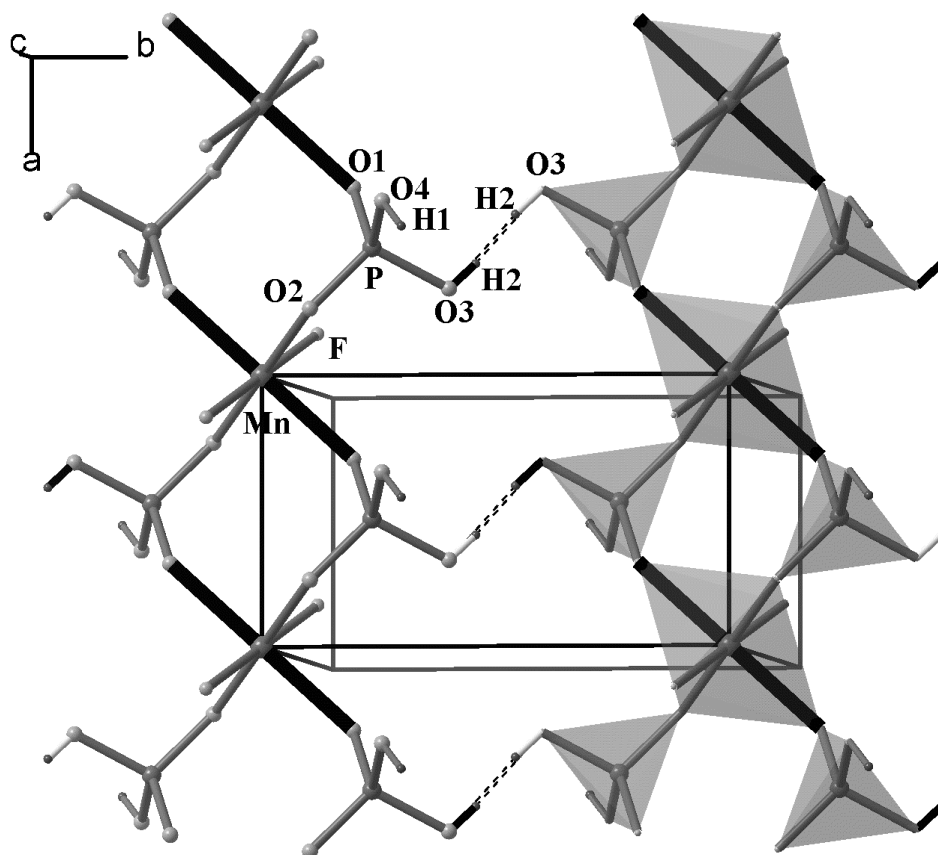
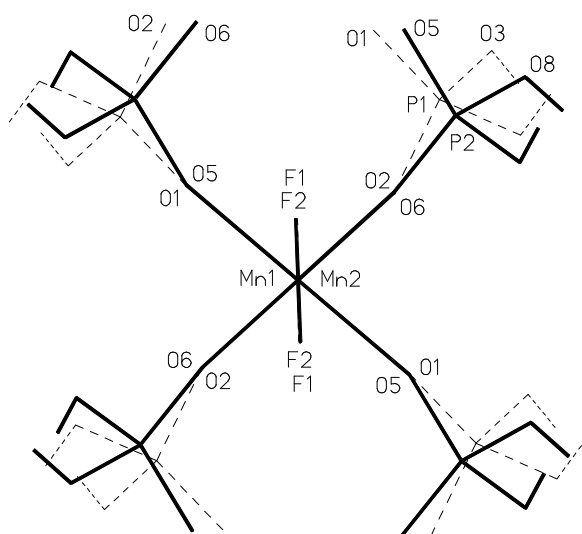


Abb. 84: Überlagerung der zwei symmetrieunabhängigen Ketten in /S18/ (H-Atome mit gezeichnet)

a) Überlagerung der oktaederischen Koordination von Mn (Winkel P1–O6–P2 = 13.2°)



b) Überlagerung der oktaederischen Koordination von Mn und aller P-Atome (O5–O1–O1 = 8.5°)

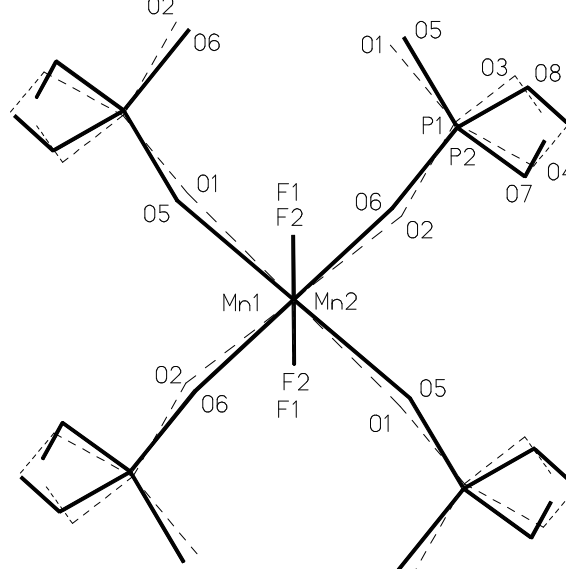
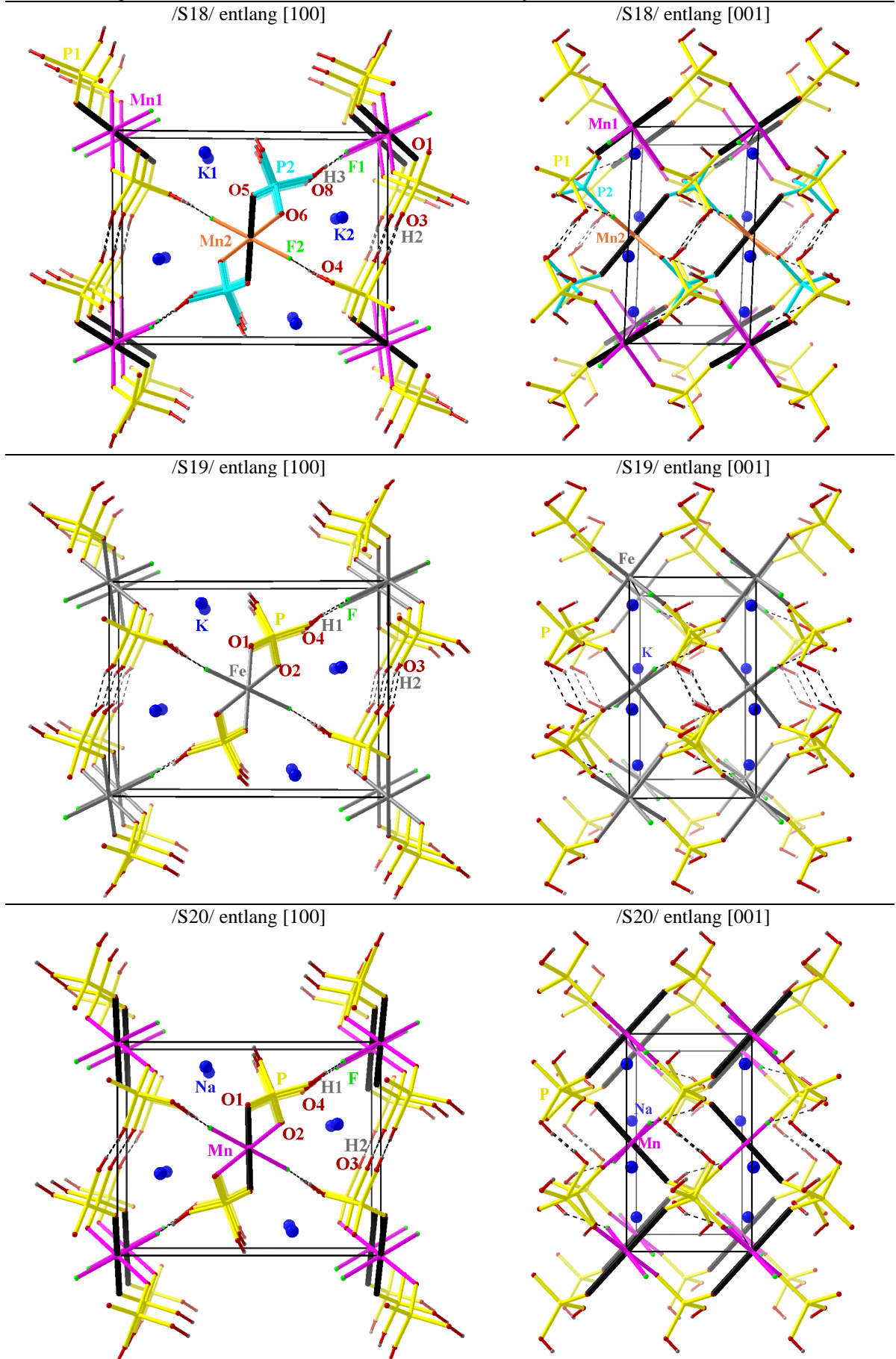


Abb. 85: Vergleich von /S18/-/S20/ aus der [100] und [001]-Projektion



Versucht man die vollständigen $[\text{MnF}_2\text{O}_4]$ -Oktaeder und alle P-Atome zur Deckung zu bringen (Abb. 84b)) so erkennt man, abgesehen von den leicht unterschiedlichen Tetraedergeometrien, auch hier die Differenz bei der Polyederverknüpfung.

Die Oktaeder der $\text{Mn}^{(\text{III})}$ -Verbindungen sind durch den Jahn-Teller-Effekt in Richtung der verbrückenden Mn–O1-Achse stark gestreckt (Tab. 52, Tab. 53). Dabei unterscheiden sich die Bindungslängen von /S18/ und /S20/ nur gering. Interessant ist die Symmetrie der Streckung. Letztere ist in der K-Verbindung „tetragonal“ (91.97° bis 88.04° Winkel zwischen cis-ständige Liganden) als in der Na-Verbindung (93.14° bis 86.86°).

Die gestreckten Achsen sind innerhalb einer Kette parallel ausgerichtet (ferrodistortiv), zur benachbarten Kette aber antiferrodistortiv. Unterschiedlich ist jedoch die Ebene, in der die langen Achsen senkrecht stehen. In /S18/ ist es ungefähr die b-c-Ebene und in /S20/ die a-b-Ebene (Abb. 85). Während der Winkel zwischen den langen Oktaederachsen benachbarter Ketten in der Na-Verbindung ziemlich genau 90° beträgt, liegt er für die K-Verbindung bei ca. 120° .

Kürzlich wurde mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]$ eine zu den Fluoridphosphaten ähnliche Verbindung charakterisiert [13] (Abb. 82). Das Fluoridsulfat besitzt den gleichen Kettenaufbau, wobei folgende Gruppen ersetzt sind: F durch H_2O , H_2PO_4 durch HSO_4 , HPO_4 durch SO_4 und Mn(III) durch Mn(II). Die Polyederketten des orthorhombisch kristallisierenden $\text{Na}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]$ (RG Pnna) verlaufen in [001]-Richtung unter Versetzung der Oktaeder und Tetraeder benachbarter Ketten (bei /S18/-/S20/ liegen sie auf gleicher Höhe). Somit hat man mit den beiden Mn(III)-Verbindungen einen schönen Vergleich zu den nicht Jahn-Teller-verzerrten Verbindungen des Fe(III) und Mn(II).

Tab. 51: Vergleich der verwandten Kettenstrukturen

	/S18/	/S19/	/S20/	Sulfat ¹⁾
Farbe	violett	farblos	rosarot	gelb
Gegenion	K	K	Na	Na
Zentralatom / OZ	Mn1 / +3 Mn2 / +3	Fe / +3	Mn / +3	Mn / +2
Oktaederstreckung [%]	14.7 14.7	2.3	13.6	2.7
M–X lang [pm] (verbrückend)	217.4(1) O1 217.3(1) O5	201.5(1) O1	215.0(2) O1	221.0 (1) OW ²⁾
M–X mittel [pm] (verbrückend)	193.1(1) O2 192.2(1) O6	200.0(1) O2	194.3(2) O2	215.5(1) O3
M–X kurz [pm] (terminal)	186.1(1) F1 186.8(1) F2	194.0(1) F	184.2(2) F	214.8(1) O1 ³⁾
„Kettenlänge“ M–M [pm]	482.8(1)	481.78(4)	470.5(1)	529.14(4)
Differenz: M–X lang	</S18/> - /S19/ = 15.85 pm			
M–X mittel	</S18/> - /S19/ = -7.35 pm			
M–X kurz	</S18/> - /S19/ = -7.55 pm			
Differenz : Oktaederstreckung	</S18/> - /S19/ = 12.4 % entspricht effektiver Streckung für /S18/			

¹⁾ $\text{Na}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]$ ²⁾ OW ist nicht verbrückend, sondern ein terminaler Wasserligand

³⁾ verbrückend

Aus Tab. 51 ist ersichtlich, daß die nicht Jahn-Teller-verzerrten Oktaeder eine geringe Streckung $<2.5\ \%\>$ aufweisen, die auf die unterschiedlichen Liganden und die Verbrückung zurückzuführen sind. Deshalb muß man bei den gestreckten Mn(III)-Oktaedern, wie in der Einleitung erwähnt, von einem deutlichen Pseudo-Jahn-Teller-Effekt sprechen. Nimmt man die Oktaederstreckung der Eisenverbindung als Maß für die von vornherein bestehende Verzerrung durch die ungleichen Liganden in $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ und zieht diesen Wert von der absoluten Oktaederstreckung von /S18/ ab, so erhält man eine relative Streckung von 12.4 % für $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ durch den Jahn-Teller-Effekt.

Wie beim Kapitel der Strukturbestimmung schon angedeutet, ist das H-Atom H2 an den PO_4 -Tetraedern statistisch fehlgeordnet, so daß man die P-Atomlagen nicht direkt einem H_2PO_4^- - oder HPO_4^{2-} -Ion zuordnen kann. Diese fehlgeordneten H-Atome (50% ige Besetzung der allgemeinen Lage) liegen dicht neben dem Symmetriezentrum in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ und sind an einer sehr starken O–H... O-Brücke beteiligt, die zwei benachbarte Anionenketten in b-Richtung verbrückt (Abb. 83). Die Donor-Akzeptor-Abstände weichen in den drei Fluoridphosphaten nur wenig vom Mittelwert $<243.3\ \text{pm}\>$ ab (Tab. 54). Für die Mn-Verbindungen ist die H-Brücke fast linear. Das Problem der Fehlordnung ließe sich beheben wenn H2 auf der speziellen Lage in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ liegen würde. Dies hätte zur Folge, daß aus der unsymmetrischen eine symmetrische O... H... O-Brücke entsteht und aus der halben Besetzung der allgemeinen Lage eine volle Besetzung der speziellen Lage resultiert.

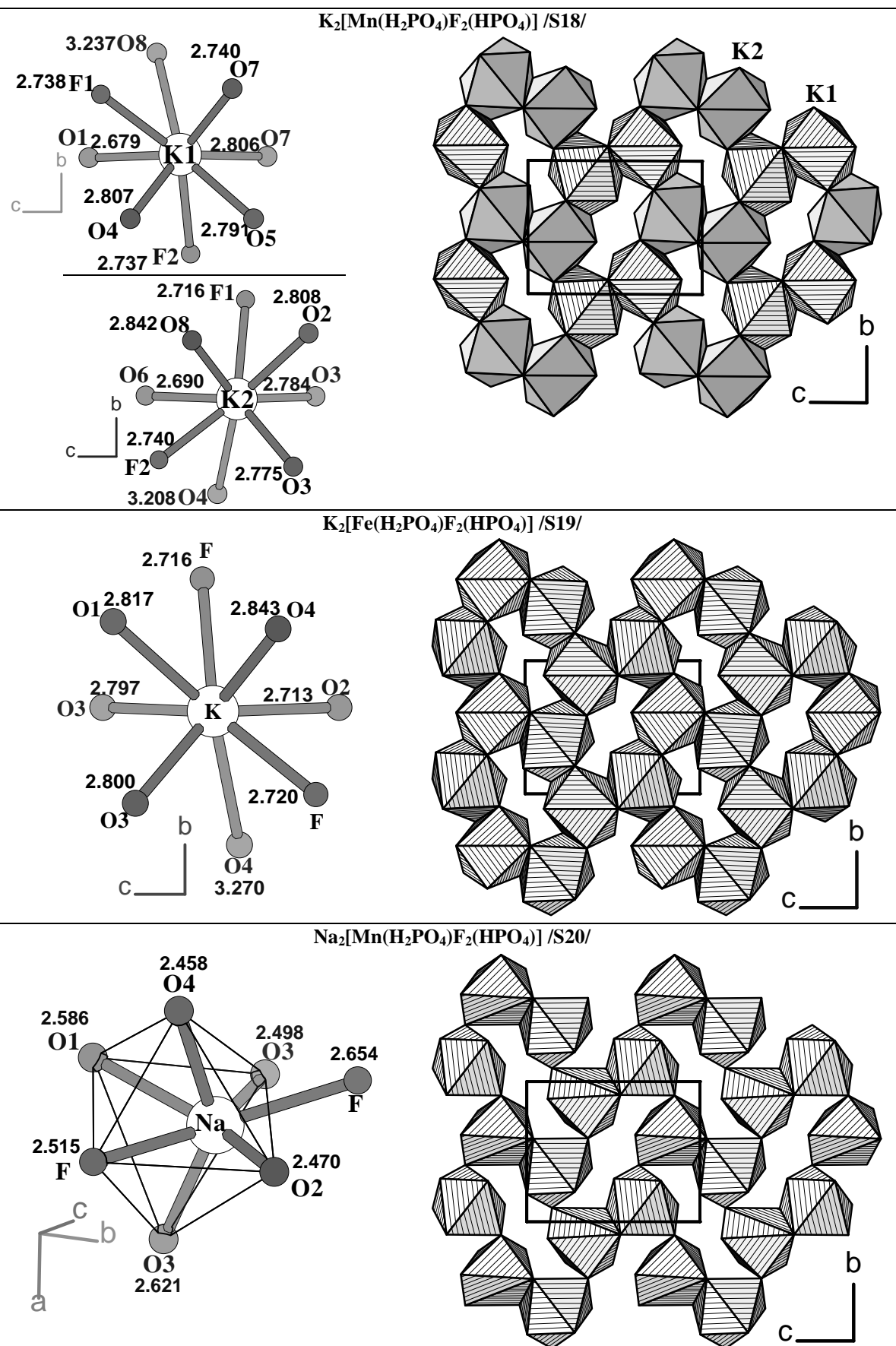
Verfeinerungen der entsprechenden H-Atome auf den Symmetriezentren ergaben jedoch schlechtere R-Werte und sehr hohe Auslenkungsfaktoren. Im Fall des erwähnten Fluoridsulfats $\text{Na}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)]$ liegt das H-Atom auf der speziellen Lage, so daß der O–H-Abstand in der linearen, symmetrischen Brücke 122.4(1) pm beträgt.

In /S18/-/S20/ werden die benachbarten Anionenketten in x00 und $x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ durch die O... F-Brücke O4–H1... F verknüpft. In /S20/ ist diese mit 261.2(2) pm um rund 9 pm kürzer als in den Kaliumverbindungen. Dies läßt sich wohl auf den kleineren Ionenradius des Na-Atoms gegenüber Kalium zurückführen, wodurch die Ketten in /S20/ enger zusammenrücken.

Die Kaliumatome in /S18/ und /S19/ sind verzerrt quadratisch antiprismatisch von 6 O-Atomen und 2 F-Atomen umgeben. Das kleinere Na-Atom in /S18/ bildet dagegen stark verzerrte $[\text{NaFO}_5]$ -Oktaeder, die an einer O-O-Kante von einem F-Atom überkappt sind.

Benachbarte Polyeder der Kaliumverbindungen sind über gemeinsame Kanten der O-Atome zu Sechsringen verknüpft, die wiederum verknüpft eine Polyederschicht senkrecht zu den Anionenketten bilden (Abb. 86). In den Mitten der Polyeder-Sechsringe verlaufen die Anionenketten. Die Na-Polyeder in /S20/ bilden eine analoge Schicht, allerdings sind $\frac{2}{3}$ der Polyeder eckenverknüpft.

Abb. 86 Kationen-Koordinationsphären und Polyederschichten in /S18/-S20/



Tab. 52: Bindungslängenvergleich von $K_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ mit $K_2[Fe(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$

$K_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ /S18/				$K_2[Fe(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ /S19/	
Mn1-Umgebung		Mn2-Umgebung		Fe-Umgebung	
Mn1-O1 2x	217.4(1)	Mn2-O5 2x	217.3(1)	Fe-O1 2x	201.5(1)
Mn1-O2 2x	193.1(1)	Mn2-O6 2x	192.2(1)	Fe-O2 2x	200.0(1)
Mn1-F1 2x	186.1(1)	Mn2-F2 2x	186.8(1)	Fe-F 2x	194.0(1)
F1 ^a -Mn1-F1	180.0	F2 ^f -Mn2-F2	180.0	F ^a -Fe-F	180.0
O2 ^b -Mn1-O2 ^c	180.0	O6 ^g -Mn2-O6 ^c	180.0	O2 ^b -Fe-O2 ^c	180.0
O1-Mn1-O1 ^a	180.0	O5-Mn2-O5 ^f	180.0	O1 ^a -Fe-O1	180.0
F1-Mn1-O2 2x	91.51(4)	F2-Mn2-O6 2x	91.97(4)	F-Fe-O2 2x	91.90(6)
F1-Mn1-O1 2x	92.35(4)	F2-Mn2-O5 2x	91.10(4)	F-Fe-O1 2x	91.17(5)
O2-Mn1-O1 2x	90.63(4)	O6-Mn2-O5 2x	90.88(5)	O2-Fe-O1 2x	90.70(6)
O2-Mn1-O1 2x	89.37(4)	O6-Mn2-O5 2x	89.12(5)	O2-Fe-O1 2x	89.30(6)
F1-Mn1-O1 2x	87.65(4)	F2-Mn2-O5 2x	88.90(4)	F-Fe-O1 2x	88.83(5)
F1-Mn1-O2 2x	88.49(4)	F2-Mn2-O6 2x	88.04(4)	F-Fe-O2 2x	88.10(6)
P1-Umgebung		P2-Umgebung		P-Umgebung	
P1-O4	159.3(1)	P2-O8	159.2(1)	P-O4	158.4(2)
P1-O3	154.1(1)	P2-O7	153.7(1)	P-O3	154.0(2)
P1-O2	152.2(1)	P2-O6	152.6(1)	P-O2	150.9(2)
P1-O1	149.6(1)	P2-O5	149.4(1)	P-O1	150.8(1)
O4-H1	77(3)	O8-H3	73(3)	O4-H1	81(2)
O3-H2	69(4)	O7-H4	66(5)	O3-H2	79(3)
O1-P1-O2	116.41(6)	O5-P2-O6	116.34(6)	O1-P-O2	115.70(8)
O1-P1-O3	110.57(7)	O5-P2-O7	112.37(7)	O1-P-O3	110.78(9)
O1-P1-O4	110.02(7)	O5-P2-O8	105.74(7)	O1-P-O4	104.81(9)
O2-P1-O3	108.93(7)	O6-P2-O7	108.58(7)	O2-P-O3	109.00(9)
O3-P1-O4	107.02(7)	O7-P2-O8	107.20(7)	O3-P-O4	107.52(10)
O2-P1-O4	103.29(7)	O6-P2-O8	106.02(7)	O2-P-O4	108.65(9)
P1-O4-H1	114(2)	P2-O8-H3	115(2)	P-O4-H1	110(3)
P1-O3-H2	110(4)	P2-O7-H4	108(5)	P-O3-H2	95(6)
P1-O2-Mn1 ^k	135.40(7)	P2-O6-Mn2 ^k	133.63(7)	P-O2-Fe ^f	134.50(9)
P1-O1-Mn1	131.53(7)	P2-O5-Mn2	135.43(7)	P-O1-Fe	136.98(9)
K1-Abstände		K2-Abstände		K-Abstände	
K1-O8 ^e	323.7(1)	K2-O4 ^c	320.8(1)	K-O4 ^d	327.0(2)
K1-O4 ^c	280.7(1)	K2-O8	284.2(1)	K-O4	284.3(2)
K1-O7 ^g	280.6(1)	K2-O3 ^d	278.4(1)	K-O3 ^k	280.0(2)
K1-O5 ^f	279.1(1)	K2-O2 ^j	280.8(1)	K-O2 ^c	271.3(2)
K1-O7 ^h	274.0(1)	K2-O3	277.5(1)	K-O3 ^j	279.8(2)
K1-F1	273.8(1)	K2-F1 ⁱ	271.6(1)	K-F	272.0(1)
K1-F2	273.7(1)	K2-F2	274.0(1)	K-F ⁱ	271.6(1)
K1-O1	267.9(1)	K2-O6 ^c	269.0(1)	K-O1 ^l	281.7(2)

Tab. 53: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Na₂[Mn(H₂PO₄)F₂(HPO₄)] /S20/

Mn-Umgebung		P-Umgebung		Na-Bindungslängen	
Mn-O1 2x	215.0(2)	P-O4	157.3(2)	Na-F	265.4(2)
Mn-O2 2x	194.3(2)	P-O3	154.2(2)	Na-O3 ⁱ	262.1(3)
Mn-F 2x	184.2(2)	P-O2	152.3(2)	Na-O1 ^h	258.6(2)
		P-O1	149.8(2)	Na-F ^g	251.5(2)
F ^a -Mn-F	180.0	O4-H1	82(4)	Na-O3 ^f	249.8(2)
O2 ^b -Mn-O2 ^c	180.0	O3-H2	66(6)	Na-O2 ^b	247.0(2)
O1-Mn-O1 ^a	180.0			Na-O4	245.8(3)
F-Mn-O2 2x	93.14(9)	O1-P-O2	116.06(11)		
F-Mn-O1 2x	92.61(9)	O1-P-O3	111.22(11)		
O2-Mn-O1 2x	91.58(10)	O3-P-O4	108.64(13)		
O2-Mn-O1 2x	88.42(10)	O2-P-O3	108.53(11)		
F-Mn-O1 2x	87.39(9)	O2-P-O4	107.41(11)		
F-Mn-O2 2x	86.86(9)	O1-P-O4	104.65(11)		
P-O1-Mn	133.49(11)	P-O3-H2	111(6)		
P-O2-Mn ^k	127.44(11)	P-O4-H1	114(3)		

 Tab. 54: H-Brücken in K₂[Mn(H₂PO₄)F₂(HPO₄)], K₂[Fe(H₂PO₄)F₂(HPO₄)] und Na₂[Mn(H₂PO₄)F₂(HPO₄)]

Donator	H	Akzeptor	D... A [pm]	D-H [pm]	H... A [pm]	D-H... A [°]
O8	H3	F1	270.8(2)	73(3)	200(3)	167(3)
O4	H1	F2	270.6(2)	77(3)	194(3)	169(3)
O4	H1	F	261.2(2)	81(3)	181(3)	174(3)
<i>O4</i>	<i>H1</i>	<i>F</i>	<i>268.3(3)</i>	<i>82(4)</i>	<i>193(2)</i>	<i>152(3)</i>
O7	H4	O7	242.61(2)	66(5)	178(5)	170(6)
O3	H2	O3	243.0(2)	69(5)	175(5)	169(6)
O3	H2	O3	242.4(2)	80(6)	175(7)	142(7)
<i>O3</i>	<i>H2</i>	<i>O3</i>	<i>245.1(2)</i>	<i>66(6)</i>	<i>180(2)</i>	<i>175(3)</i>

B.2 Übersichtartiger Vergleich der Fluoride und Fluoridphosphate

Um die in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen zusammenfassend zu vergleichen, ist das folgende Kapitel in 4 Teilabschnitte gegliedert. Im ersten Teilabschnitt wird der Einfluß der unterschiedlichen Liganden und Verknüpfungstypen auf die Auswirkung des Jahn-Teller-Effekts diskutiert.

Da in jeder der Verbindungen (/S1/-/S20/) Wasserstoffbrücken ausgebildet sind (insgesamt 102), sollen diese im anschließenden Teilabschnitt statistisch verglichen werden.

Im dritten Abschnitt werden die Ergebnisse der Ligandenfeldspektren zusammengefaßt.

Zuletzt erfolgt ein Vergleich der Verzerrungen in den unterschiedlichen Phosphationen (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} und PO_4^{3-}).

1. Vergleich der Verknüpfungstypen

Die Stärke und die Richtung einer Oktaederstreckung durch den Jahn-Teller-Effekt wird im wesentlichen von der Art der Liganden und dem Verknüpfungstyp der Oktaeder bestimmt. Anhand dieser zwei Gesichtspunkte kann man meistens an einem betrachteten Oktaeder eine vorhandene „schwache“ Oktaederachse erkennen, die die Richtung der Verzerrung vorgibt. Diese Achse erfährt dann durch den Jahn-Teller-Effekt eine zusätzliche Schwächung (Bindungsverlängerung).

Isolierte Oktaeder:

Sind alle 6 Liganden gleich (z.B. MnF_6 -Oktaeder) so fällt die Oktaederstreckung nur gering aus, da alle 3 Oktaederachsen die gleiche Wahrscheinlichkeit einer Streckung besitzen. Sind jedoch zwei trans-ständige Liganden in starke Wasserstoffbrücken involviert, so ist dann nicht nur die Richtung der Verzerrung vorgegeben, sondern auch eine starke Zunahme dieser zu beobachten. In $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$ /S6/ z.B. ist die Streckung der "isolierten" MnF_6 -Oktaeder mit 18.3 % sehr groß, was eindeutig auf den Einfluß der starken $\text{F} \cdots \text{H}-\text{F}$ - und $\text{N} \cdots \text{H}-\text{F}$ -Brücken an den gestreckten Oktaederachsen zurückgeführt werden muß. Wird das Mn(III)-Zentrum, wie im Fall von $\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})$ - und $\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaedern, von unterschiedlichen Liganden koordiniert, so erfolgt die Streckung immer in Richtung der $\text{Mn}-\text{OH}_2$ -Achse, da diese Bindungen eine geringere Bindungsstärke als $\text{Mn}-\text{F}$ -Bindungen aufweisen. Dabei findet man in den isolierten $\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ -Ionen die stärksten Verzerrungen überhaupt. Im entsprechenden Oktaeder von $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$ /S8/ beträgt sie 24.5 %. Für $\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ -Ionen fällt die Verzerrung geringer aus ($(\text{pipzH}_2)[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S5/ = 18.4 %) - ist aber immer (bezüglich der langen Achse) stark asymmetrisch.

Ketten:

In Kettenstrukturen trans-eckenverknüpfter MnF_6 -Oktaeder führt die schwächste Oktaeder-Achse eindeutig zu den verbrückenden F-Atomen. Im Fall von $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S16/ ist die

Streckung mit 12.2 % vergleichsweise gering, nimmt jedoch mit zunehmender Linearität der Kette zu ($\text{Cs}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [51] = 15.8 %). Erfolgt die einfache Verbrückung der Oktaeder nicht durch Fluoro- sondern durch Oxo-Liganden, so ist eine Zunahme der Oktaeder-Streckung zu erwarten. In der Kettenstruktur von $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ beträgt sie für den Typ 1 19.1 % und für den Typ 2 17.9 % (/S10/ und /S11/). Erhöht man in den Ketten den Verbrückungsgrad der Oktaeder - 4 oder alle 6 Liganden wirken verbrückend - so nimmt die Stärke der Oktaederverzerrung ab, da die Unterschiede zwischen den Bindungsstärken wieder abnehmen. Interessant ist hier der Fall der „Jahn-Teller-Isomerie“ zwischen $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S2/ und dem entsprechenden Hemihydrat /S3/. In beiden Verbindungen wirken alle 6 Liganden der MnF_2O_4 -Oktaeder verbrückend. Jedoch erfolgt in /S2/ die Streckung nur entlang der F–Mn–F-Achsen ($<9.4\%$), dagegen in /S3/ abwechselnd zwischen F–Mn–F- ($<11.8\%$) und O–Mn–O-Achsen ($<14.5\%$). Dies zeigt, daß (bei hohem Verknüpfungsgrad der MnX_6 -Oktaeder) die Streckung der Bindung zu einem verbrückenden Phosphato-Liganden einen vergleichbaren Energiegewinn durch den Jahn-Teller-Effekt liefert, wie bei einem Fluoro-Brücken-Liganden.

Dimere Baueinheiten (kantenverknüpfte Oktaeder):

In isolierten Dimeren, aber auch in Schichtstrukturen mit dimeren Baueinheiten, beobachtet man generell eine parallele (ferrodistortive) Ordnung der gestreckten Oktaeder-Achsen innerhalb eines Dimers. Dies kann damit erklärt werden, daß die gestreckten Achsen bevorzugt an nicht gestreckte Achsen knüpfen, weil dadurch ein maximaler Gewinn an Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie möglich wird. Dabei ist die Oktaeder-Verzerrung immer stark asymmetrisch und besitzt betragsmäßig eine größere Streckung als in Kettenstrukturen. In den isolierten Dimeren von $(\text{DABCOH}_2)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}_8]$ /S15/ beträgt sie 18.2 %. Selbst in der Schichtstruktur von $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$ /S9/, mit reiner Fluorkoordination am Mangan, ist die Oktaederstreckung mit $<16\%$ noch recht hoch. Die Schichten in /S9/ werden durch Eckenverknüpfung von dimeren Baueinheiten gebildet.

Allgemein ist festzustellen, daß die in dieser Arbeit vorgestellten Fluoridphosphate größtenteils Kettenstrukturen ausbilden. Diese scheinen, analog zu den zahlreichen rein anorganischen Kettenstrukturen des Typs $\text{A}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und A_2MnF_5 (A = Alkalimetall), durch den Jahn-Teller-Effekt bevorzugt gebildet zu werden.

2. Vergleich der Wasserstoffbrücken

In Tab. 55 sind die Mittelwerte der verschiedenen Wasserstoffbrücken-Typen nach N-, H_2O - und H_xPO_4 -Donor sortiert. Bei den Berechnungen wurden alle von /S1/ bis /S20/ vorkommenden H-Brücken berücksichtigt, außer H-Brücken mit $\text{D} \cdots \text{A} > 300 \text{ pm}$, $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A} < 140^\circ$ und der einzigen F–H \cdots F-Brücke (in /S6/).

Obwohl es nicht sehr sinnvoll ist, von teilweise wenigen Werten einen Mittelwert zu bilden, wurde dies aus Gründen der Vollständigkeit gemacht. Außerdem erhält man daraus einen Aufschluß, wie häufig die verschiedenen H-Brückentypen in /S1/ bis /S20/ auftreten. Die $\langle \text{H} \cdots \text{A} \rangle$ und $\langle \text{D}-\text{H} \cdots \text{A} \rangle$ -Werte sind ebenfalls der Vollständigkeit halber angegeben. Wegen der geringen Genauigkeit bzw. der in einigen Strukturen mit festem Abstand am Donor vorgegeben H-Atomlagen ist eine Interpretation schwierig, so daß man besser nur den $\text{D} \cdots \text{A}$ -Abstand als Maß nimmt.

Tab. 55: Vergleich der Wasserstoffbrücken von /S1/-/S20/

D-A *	$\langle \text{D} \cdots \text{A} \rangle$ [pm]	Anzahl	$\text{D} \cdots \text{A}_{\min}$ [pm]	$\text{D} \cdots \text{A}_{\max}$ [pm]	$\langle \text{H} \cdots \text{A} \rangle$ [pm]	$\langle \text{D}-\text{H} \cdots \text{A} \rangle$ [°]
Stickstoff als Donor						
N-F _(t)	277	32	266 /S12/	295 /S7/	193	162
N-F _(kv)	289	4	284 /S9/	295 /S8/	210	154
N-F _(alle)	278	36	266 /S12/	295 /S8/	195	161
N-H ₂ O	285	2	272 /S5/	298 /S12/	199	167
N-H ₂ PO ₄	277	5	273 /S3/	281 /S15/	193	163
N-O _(alle)	279	7	272 /S3/	298 /S12/	195	164
N-A _(alle)	278	43	266	295	195	161
Wasser als Donor						
H ₂ O-F _(t)	270	19	261 /S1/	281 /S16/	189	167
H ₂ O-H _x PO ₄	277	5	266 /S12/	295 /S3/	201	160
H ₂ O-A _(alle)	273	26	261	295	193	166
Unterscheidung zwischen Kristallwasser und Wasserliganden als Donor						
H ₂ O _(KW) -F _(t)	274	8	263 /S5/	281 /S16/	192	167
H ₂ O _(KW) -H _x PO ₄	282	3	270 /S3/	295 /S3/	207	156
H ₂ O _(KW) -A _(alle)	276	11	263	295	196	164
H ₂ O _(L) -F _(t)	267	11	261 /S1/	279 /S1/	187	167
H ₂ O _(L) -H ₂ O _(KW)	289	2	285 /S4/	293 /S4/	208	175
H ₂ O _(L) -H ₂ PO ₄	269	2	266 /S12/	272 /S12/	192	167
H ₂ O _(L) -A _(alle)	270	15	261	293	190	168
H_xPO₄ als Donor						
H _x PO ₄ -F _(t)	260	12	244 /S12/	278 /S11/	185	166
H _x PO ₄ -H ₂ O _(KW)	261	4	257 /S3/	265 /S13/	181	166
H _x PO ₄ -H _x PO ₄	258	17	242 /S19/	289 /S3/	182	169
H _x PO ₄ -A _(alle)	259	33	242	289	183	168
D-A _(alle)	271	102	242	298	190	165

* A = Akzeptor, D = Donor, H_xPO₄ = HPO₄ und H₂PO₄ (KW) = Kristallwasser, (kv) = wirkt kantenverknüpfend, (L) = Ligand, (t) = terminal

Die Stärke der Wasserstoffbrücken mit Fluorid als Akzeptor nimmt in der Reihenfolge N, H₂O, H_xPO₄ zu. In der Literatur findet man einen N...F-Wert von <272 pm> (für anorganische Fluoride mit Ammoniumionen), der bei der Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms von 4 auf 6 (für Elpasolithe / Kryolithe) sogar auf 264 pm absinkt [65]. Der durchschnittlich schwächere N...F-Wert <278 pm> für die protonierten Amine in /S1/-/S15/ könnte auf die sterische Hinderung durch die CH_x-Gruppen zurückgeführt werden, die beim Ammoniumion nicht vorhanden sind.

Vergleichbarer dagegen sind die O...F-Werte für komplex gebundenes Wasser <267 pm> (Lit. <269 pm>) und Kristallwasser <274 pm> (Lit. <279 pm>) [65]. Allgemein ist eine O...F-Brücke mit koordiniertem Wasser als Donor stärker als mit Kristallwasser. Umgekehrt dagegen sind O...F-Brücken stärker, wenn der Fluorid-Akzeptor frei ist, statt komplex gebunden. Wirkt dabei das koordinierte F-Atom verbrückend, so liegen die O...F-Brücken dazwischen.

Die Übersicht in Tab. 55 zeigt, daß in den Fluoridphosphaten des Mn(III) stets die H-Brücken mit H_xPO₄ als Donor die stärksten sind (<259 pm>). Dieser sehr niedrige Mittelwert ist vor allem auf die starken H-Brücken der fehlgeordneten H-Atome in den H_xPO₄-Liganden zurückzuführen. Noch stärkere Fluoro-Wasserstoffbrücken findet man nur bei Beteiligung von Hydrogenfluoriden (HF, HF₂⁻, ...) als Akzeptoren. So besitzt die anfangs erwähnte F-H...F-Brücke in /S6/ einen Donor-Akzeptor-Abstand von 235.4(1) pm.

3.Vergleich der Ergebnisse aus den Ligandenfeldspektren

In Tab. 56 sind die aus den gemessenen LF-Spektren berechneten Ligandenfeldparameter nach steigender Ligandenfeldaufspaltung Δ sortiert. Dabei sind einige zusätzliche Verbindungen (Vgl.) mit angegeben, die aus Vergleichsgründen ebenfalls gemessen wurden. Im Einklang mit der Theorie nimmt Δ mit Zunahme der formalen Ladung am Mn-Oktaeder ebenfalls zu. Da in einigen Verbindungen symmetrieunabhängige verschieden geladene Mn-Oktaeder vorkommen, ist in der Tabelle der jeweilige Mittelwert <L.> angegeben. Aus dem größeren Δ -Wert von (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈] /S15/ gegenüber den Aquafluormanganaten(III) Vgl.2 und Vgl.3 läßt sich ableiten, daß der H₂PO₄-Ligand in der spektrochemischen Reihe hinter dem F- und H₂O-Ligand steht und somit eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt (F < H₂O < H₂PO₄ << 2,2'-bipy). Während F ein schwacher π -Donator ist, stellt 2,2'-bipy einen starken π -Akzeptor dar. Die Stärke der σ -Donoreigenschaft (Kovalenz der Bindung) nimmt in der oben genannten Reihenfolge von links nach rechts zu. Aufgrund der P-O-Doppelbindungen und der freien d-Orbitale im Phosphor, dürften die PO₄-Liganden auch π -Akzeptor-Eigenschaften besitzen.

Tab. 56: Vergleich der LFS-Ergebnisse

Verbindung	Abk.	Typ *	Oktaeder	<L.>	<Verz.> [%]	Δ [cm ⁻¹]	$2\delta_1$ [cm ⁻¹]	δ_2 [cm ⁻¹]
pipzH ₂ Mn(H ₂ O)F ₂ (HPO ₄)(H ₂ PO ₄)	/S12/	K	MnF ₂ O ₄	-1	14.9	(12230)	6090	(480)
pipzH ₂ Mn ₂ F ₈	/S9/	S	MnF ₆	-1	16.0	(12867)	7760	(1413)
pipzH ₂ [Mn ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	Vgl.2	D	MnF ₅ O	-1	15.9	12957	7750	1133
(pipzH ₂) ₃ [Mn ₄ F ₁₈ (H ₂ O)] \cdot H ₂ O	/S7/	T	MnF ₆	-1.5	17.7	(13013)	7100	(687)
pyH[MnF ₄ (H ₂ O) ₂]	/S1/	I	MnF ₄ O ₂	-1	21.5	13257	7150	1153
pipzH ₂ Mn(H ₂ PO ₄)F ₄ -Typ 1	/S10/	K	MnF ₄ O ₂	-2	19.1	13367	6300	933
DABCOH ₂ [Mn ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O	Vgl.3	D	MnF ₅ O	-1	18.7	13417	7150	1233
K ₂ [Mn(H ₂ PO ₄)F ₂ (HPO ₄)]	/S18/	K	MnF ₂ O ₄	-2	14.7	13417	5750	333
TMEDAH ₂ [MnF ₄ (H ₂ O) ₂] ₂	Vgl.4	I	MnF ₄ O ₂	-1	20.4	13427	6920	1093
pyHMn(H ₂ PO ₄)F(HPO ₄) \cdot H ₂ O	/S2/	K	MnF ₂ O ₄	-1	9.4	(13450)	5750	(600)
(DABCOH ₂) ₂ [Mn ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ F ₈]	/S15/	D	MnF ₅ O	-1	18.2	13453	6980	1267
pipzH ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)] \cdot H ₂ O	/S5/	I	MnF ₅ O	-2	18.4	13610	6650	1080
2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄)F ₂ \cdot H ₂ O	/S13/	K	MnF ₂ O ₂ N ₂	0	11.8	(13627)	5600	(613)
pipzH ₂ MnF ₄ (HF ₂)	Vgl.1	K	MnF ₆	-2	19.2	13900	6700	1200
Na ₂ [Mn(H ₂ PO ₄)F ₂ (HPO ₄)]	/S20/	K	MnF ₂ O ₄	-2	13.6	14117	5650	333
Na ₂ MnF ₅ \cdot H ₂ O	/S16/	K	MnF ₆	-2	12.2	(14293)	5800	(467)
2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄) ₂ F	/S14/	K	MnF ₂ O ₂ N ₂	0	7.3	(14660)	4380	(1340)
Na ₇ [Mn ₅ F ₁₃ (PO ₄) ₃ (H ₂ O) ₃]	/S17/	S	MnF ₃ O ₃	-1.4	5.5	16167	4200	433

Werte in Klammern sind nicht so genau definiert wie die anderen // * grobe Einteilung nach Strukturtypen (Verknüpfung der Oktaeder): I = isoliert, D = Dimer, T = Tetramer, K = Kette, S = Schicht

Die Aufspaltung des E_g-Terms nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Oktaederverzerrung (<Verz.> in Tab. 56) zu, was an größeren 2 δ_1 -Werten (entspricht Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie) zu erkennen ist. Die Aufspaltung des T_{2g}-Terms (δ_2 -Werte) korreliert neben der Oktaederverzerrung mit der Symmetrierniedrigung der Streckung. Diese Werte sind besonders bei stark asymmetrisch gestreckten Oktaedern groß, d.h. wenn die 4 äquatorialen Ligand-Mn-Bindungen sehr unterschiedlich lang sind.

Vergleich der Geometrien der Phosphationen

Vergleichend kann man die Phosphationen nach der Anzahl ihrer H-Atome (0 bis 2) einteilen. Hierbei stellt man fest, daß die Lagesymmetrie des regulären Tetraeders ($\bar{4}3m$) im PO₄³⁻-Ion mit zunehmender Zahl der H-Atome erniedrigt wird, was einer zunehmenden Verzerrung des Tetraeders entspricht. Obwohl die Lagesymmetrie der H_xPO₄^{(3-x)-}-Ionen von $\bar{4}3m$ bis zu 1 reichen kann, wird sie im allgemeinen für ein HPO₄²⁻-Ion nicht höher als 3m und für ein H₂PO₄⁻-Ion nicht höher als mm2 sein. Die Stärke der dabei beobachteten

Tetraederverzerrung wurde von Baur 1974 quantitativ mit den Verzerrungsindices DI (distortion indices) erfaßt [66] (s.u.). Sie stellen Bindungslängen- bzw. Bindungswinkelverhältnisse dar, die für das jeweilige Ion (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) meist typische Werte annehmen. Bei Problemfällen der H-Atomlokalisierung am PO_4 kann also die genaue Untersuchung der Geometrie des Tetraeders sehr nützlich sein, wodurch Aussagen über die Anzahl der H-Atome möglich sind. Meist kann man auch bei direkter Betrachtung der P–O Abstände, O–O Abstände und O–P–O Winkel abschätzen, an welchem O-Atom ein H-Atom gebunden sein könnte. So ist z.B. in einem HPO_4^{2-} -Ion ein typischer P–O-Abstand mit 152 pm deutlich kürzer als in ein typischer P–O(H)-Abstand (158 pm) [67]. Im H_2PO_4^- -Ion betragen diese Abstände rund 151 pm und 1.56 pm. Ein mittlerer O–P–O-Winkel im HPO_4^{2-} -Ion ist mit 112° größer als ein O–P–O(H)-Winkel mit 106° . Hier findet man im H_2PO_4^- -Ion Werte von 115° für O–P–O, 108° für O–P–O(H) und 106° für (H)O–P–O(H).

Definition der Verzerrungsindices:

$$\text{DI}(\text{PO}) = \frac{\sum_{i=1}^4 |\text{PO}_i - \text{PO}_m|}{\sum_{i=1}^4 \text{PO}_i}$$

PO_i = Abstand des i-ten O-Atoms zum P-Atom
 PO_m = Mittelwert der P–O-Abstände

$$\text{DI}(\text{OO}) = \frac{\sum_{i=1}^6 |\text{OO}_i - \text{OO}_m|}{\sum_{i=1}^6 \text{OO}_i}$$

OO_i = i-ter O–O-Abstand
 OO_m = Mittelwert der O–O-Abstände

$$\text{DI}(\text{OPO}) = \frac{\sum_{i=1}^6 |\text{OPO}_i - \text{OPO}_m|}{\sum_{i=1}^6 \text{OPO}_i}$$

OPO_i = i-ter O–P–O-Winkel
 OPO_m = Mittelwert der O–P–O-Winkel

In Tab. 57 sind die berechneten Verzerrungsindices der PO_4 -Gruppen aus den in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen nach dem Ionentyp sortiert gegenübergestellt.

Natürlich ist es nicht sehr sinnvoll, von nur 2 oder 3 Werten (Nr. 16-18 u. Nr. 19, 20) einen Mittelwert zu bilden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden sie trotzdem mit aufgeführt. Analog zu den Mittelwerten aus der Literatur bestätigt sich auch bei den Fluoridphosphaten der Trend, daß sich die Tetraederverzerrungen, angefangen von den O–O-Abständen über die PO-Abstände, am stärksten auf die O–P–O-Winkel bemerkbar machen. Teilweise Abweichungen innerhalb einer Reihe können zunächst den Schluß einer falschen H-Atomlagenzuordnung zulassen. Da aber in allen Strukturen die H-Atome eindeutig aus den Differenzfouriersynthesen der Verfeinerungen gefunden wurden, sind diese Abweichungen auf die teilweise sehr starken Wasserstoffbrücken dieser Ionen zurückzuführen. Besonders stark macht sich dieser Effekt bei den O–P–O-Winkeln der

H_xPO_4 -Ionen bemerkbar. Deshalb liegt hier der $\text{DI}(\text{OPO})$ -Wert nicht zwischen denen von H_2PO_4^- -Ion und HPO_4^{2-} -Ion.

Tab. 57: Verzerrungsindizes der PO_4 -Gruppen und Vergleich der POH-Abstände mit dem mittleren $\langle\text{PO}\rangle$ -Abstand

Nr.	P-Atom	$\text{DI}(\text{PO})$ [%]	$\text{DI}(\text{OO})$ [%]	$\text{DI}(\text{OPO})$ [%]	Ion**	$\langle\text{PO}\rangle$ [pm]	POH1 [pm]	B*	POH2 [pm]	B*
1	/S3/-P1	1.32	1.50	2.85	H_2PO_4^-	153.2	155.3	1	155.2	1
2	/S3/-P3	1.33	1.11	2.11	H_2PO_4^-	153.5	157.2	1	154.0	1
3	/S12/-P2	1.60	0.66	1.85	H_2PO_4^-	152.7	155.5	1	154.8	1
4	/S14/-P2	1.64	1.21	2.52	H_2PO_4^-	153.7	156.9	1	155.6	1
5	/S10/-P	1.89	0.92	2.00	H_2PO_4^-	153.6	156.8	1	156.2	1
6	/S13/-P	2.22	1.37	2.90	H_2PO_4^-	153.4	156.9	1	156.7	1
7	/S15/-P	2.25	0.96	2.65	H_2PO_4^-	153.7	158.0	1	156.3	1
8	/S14/-P1	2.55	0.89	1.80	H_2PO_4^-	153.7	159.1	1	156.2	1
9	/S11/-P	2.63	1.12	3.42	H_2PO_4^-	152.9	158.4	1	155.4	1
10	/S2/-P2	0.96	1.64	2.91	H_xPO_4	153.4	155.8	1	154.0	0.5
11	/S2/-P1	1.40	1.11	2.35	H_xPO_4	153.2	155.7	1	155.0	0.5
12	/S20/-P	1.52	1.29	2.62	H_xPO_4	153.4	157.4	1	154.1	0.5
13	/S19/-P	1.74	1.02	2.33	H_xPO_4	153.5	158.4	1	153.9	0.5
14	/S18/-P2	1.79	1.10	3.04	H_xPO_4	153.7	159.2	1	153.7	0.5
15	/S18/-P1	1.89	1.22	2.71	H_xPO_4	153.8	159.3	1	154.2	0.5
16	/S12/-P1	0.59	1.42	2.08	HPO_4^{2-}	153.2	155.0	1	152.7	0
17	/S3/-P2	0.88	1.41	2.22	HPO_4^{2-}	153.4	156.1	1	153.0	0
18	/S3/-P4	1.25	0.64	1.05	HPO_4^{2-}	153.4	156.8	1	153.9	0
19	/S17/TT-P	0.39	0.90	1.52	PO_4^{3-}	153.3	152.6	0	152.8	0
20	/S17/RT-P	0.42	0.99	1.55	PO_4^{3-}	153.4	152.4	0	153.0	0
Mittelwerte										
<1 bis 9>		1.94	1.08	2.46	H_2PO_4^-	153.4	157.1		155.6	
Lit. ***		1.92	1.02	2.33	H_2PO_4^-					
<10 bis 15>		1.55	1.23	2.66	H_xPO_4	153.5	157.6		154.2	
<16-18>		0.91	1.16	1.78	HPO_4^{2-}	153.3	156.0		153.2	
Lit. ***		1.71	0.82	2.35	HPO_4^{2-}					
<19-20>		0.41	0.95	1.54	PO_4^{3-}	153.4	152.5		152.9	
Lit. ***		0.50	0.60	0.90	PO_4^{3-}					

*B bedeutet die Besetzung mit H-Atomen am entsprechenden O-Atom

(H_xPO_4 entspricht $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ mit $x = 1, 2$); * Literaturwerte aus [67]

C. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Phosphatofluoromanganate(III) und Fluoromanganate(III), hauptsächlich mit protonierten Aminen als Gegenion, hergestellt und ihre Kristallstruktur bestimmt sowie gegebenenfalls spektroskopische und magnetische Untersuchungen vorgenommen. Präparativ wurde das jeweilige System Kation / Mn(III) / HF / H₂O / ggf. H₃PO₄ durch Variation der einzelnen Komponenten systematisch untersucht. Die dabei erhaltenen Verbindungen ergaben für die Fluoromanganate(III) eine Vielfalt an Strukturtypen, während für die Phosphatofluoromanganate(III) -in der Arbeit zur Vereinfachung als Fluoridphosphate bezeichnet- größtenteils Kettenstrukturen gefunden wurden.

Als Gegenionen kamen neben dem planaren einfach positiv geladenen pyH⁺-Ion, das Dikation pipzH₂⁺, sowie das voluminöse DABCOH₂²⁺-Ion zum Einsatz. Mit dem Chelatligand 2,2'-bipy konnten zwei Fluoridphosphate (/S13/ und /S14/) erhalten werden, die in einer ähnlichen Kettenstruktur kristallisieren. Außer den organischen Kationen wurden auch die Alkalimetalle Na und K als Gegenionen eingesetzt. In der folgenden Übersicht sind die in der Arbeit beschriebenen Verbindungen zusammengestellt.

Fluoride	Fluoridphosphate
/S1/ pyH[MnF ₄ (H ₂ O) ₂]	/S2/ pyHMn(H ₂ PO ₄)F(HPO ₄)·H ₂ O
/S4/ pipzH ₂ [MnF ₄ (H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O	/S3/ pyHMn(H ₂ PO ₄)F(HPO ₄)·½H ₂ O
/S5/ pipzH ₂ [MnF ₅ (H ₂ O)]·H ₂ O	/S10/ pipzH ₂ Mn(H ₂ PO ₄)F ₄ -Typ 1
/S6/ (pipzH ₂) ₂ [MnF ₆](HF ₂)·2HF	/S11/ pipzH ₂ Mn(H ₂ PO ₄)F ₄ -Typ 2
/S7/ (pipzH ₂) ₃ [Mn ₄ F ₁₈ (H ₂ O)]·H ₂ O	/S12/ pipzH ₂ Mn(H ₂ O)F ₂ (HPO ₄)(H ₂ PO ₄)
/S8/ (pipzH ₂) ₂ Mn ₃ F ₁₂ (H ₂ O)(HF ₂)	/S13/ 2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄)F ₂ ·H ₂ O
/S9/ pipzH ₂ Mn ₂ F ₈	/S14/ 2,2'-bipyMn(H ₂ PO ₄) ₂ F
/S16/ Na ₂ MnF ₅ ·H ₂ O	/S15/ (DABCOH ₂) ₂ [Mn ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ F ₈]
	/S17/ Na ₇ [Mn ₅ F ₁₃ (PO ₄) ₃ (H ₂ O) ₃]
	/S18/ K ₂ [Mn(H ₂ PO ₄)F ₂ (HPO ₄)]
	/S19/ K ₂ [Fe(H ₂ PO ₄)F ₂ (HPO ₄)]
	/S20/ Na ₂ [Mn(H ₂ PO ₄)F ₂ (HPO ₄)]

Im System py / Mn(III) / F / H₂O / ggf. H₃PO₄ wurden außer der Verbindung /S1/, in der isolierte [MnF₄(H₂O)₂]⁻-Ionen vorliegen, das Fluoridphosphat /S2/ sowie sein strukturell verwandtes Hemihydrat /S3/ gefunden. Beide bilden eine Kettenstruktur, in der die Mn-Zentren über einen F- und zwei H_xPO₄-Liganden verbrückt werden. Als wesentlicher Unterschied erfolgt die Jahn-Teller-Ordnung in /S2/ ferrodistortiv entlang der F–Mn–F-Achsen (in Kettenrichtung), in /S3/ jedoch antiferrodistortiv abwechselnd in der F–Mn–F-

Achse und einer der beiden PO–Mn–OP-Achsen. An einer Pulverprobe von /S2/ wurden magnetische Untersuchungen durchgeführt, die als Ergebnis ein 1D-antiferromagnetisches Verhalten mit einer Austauschenergie von $J/K = -10(3)$ K entlang der Kette zeigten.

Mit pipzH^{2+} als Gegenion konnten 9 neue Verbindungen synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden (/S4/-/S12/). Während in (/S4/-/S6/) isolierte $[\text{MnF}_{6-x}\text{O}_x]$ -Oktaeder ($x = 0-2$) vorliegen, die in interessante H-Brückensysteme eingebunden sind, besteht /S7/ aus tetrameren $[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})]$ -Baueinheiten. Diese werden aus jeweils zwei Paaren kantenverknüpfter Oktaeder (Dimere), die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind, gebildet. Von den gestreckten Mn–F-Bindungen ragt eine mit 233.9(2) pm besonders heraus, die damit zu den längsten bisher beobachteten Mn–F-Bindungen zählt. Die Verbindungen /S8/ und /S9/ kristallisieren in verschiedenen Schichtstrukturen, die aber beide kantenverknüpfte MnF_6 -Oktaeder als Grundmotiv enthalten. Die Fluoridphosphate $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1 /S10/ und -Typ2 /S11/ kristallisieren in einer Kettenstruktur, bei der MnF_4O_2 -Oktaeder über H_2PO_4 -Tetraeder trans-eckenverknüpft sind. Der Unterschied zwischen beiden Typen liegt in der Anordnung der Kationen. An einem Einkristall von /S10/ wurden magnetische Messungen vorgenommen. Aufgrund der linearen Kettenstruktur zeigt /S10/ ein ideal 1D-antiferromagnetisches Verhalten. Die ermittelte 1D-Austauschenergie von $J/k = -1.6(1)$ K zeigt, daß über PO_4 -Gruppen eine deutliche magnetische Wechselwirkung vermittelt wird. Im dritten Fluoridphosphat mit pipzH_2^{2+} -Ionen /S12/ wird eine Doppelkette (Bandstruktur) aus eckenverknüpften Mn-Oktaedern und HPO_4 -Tetraedern realisiert. Als Besonderheit kommt hier zusätzlich ein "freies" H_2PO_4^- -Ion vor.

Im System DABCO / Mn(III) / HF / H_2O / H_3PO_4 / wurde ein Fluoridphosphat $(\text{DABCOH}_2)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}_8]$ /S15/ mit dimeren Anionen erhalten.

Durch Einsatz geringer Mengen Phosphorsäure ist es überraschenderweise gelungen, im System Na / Mn(III) / HF / H_3PO_4 das reine Fluoromanganat(III) $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu erhalten. Mit seiner Kettenstruktur (transeckenverknüpfte MnF_6 -Oktaeder) gehört es zur Reihe der $\text{A}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Verbindungen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [49, 50, 51]. Zu den früher beschriebenen Fluoridphosphaten $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S20/ und $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S18/ [55] konnte die strukturell ähnliche Kettenverbindung $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S19/ erhalten werden. Da hier das nicht Jahn-Teller-Ion Fe(III) als Zentralatom vorliegt, konnte /S19/ mit den beiden Mn(III)-Verbindungen eingehend verglichen werden. Desweiteren wurde die, in einer ungewöhnlichen Schichtstruktur kristallisierende, Verbindung $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ /S17/ [55, 57] magnetisch untersucht. In /S17/ liegen stark verzerrte MnF_3O_3 -Oktaeder (über ein μ_3 -F-Atom verbrückt) neben unverzerrten MnF_3O_3 -Oktaedern vor. Das Ergebnis der magnetischen Messungen zeigte bei tiefen Temperaturen ($T_N = 3.3\text{K}$) einen 3D-Phasenübergang.

D. Experimenteller Teil

D.1 Verwendete Chemikalien und Darstellung von $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

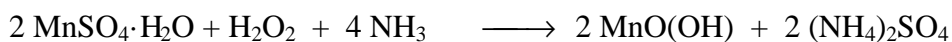
Verwendete Chemikalien:

2,2'-Bipyridin > 99.5%	EGA-CHEMIE, Steinheim / Alsbach
DABCO 97%	ACROS ORGANICS, New Jersey, USA
H_2O_2 30 %ig p.A.	J.T. Baker, B.V. -Deventer, Niederlande
H_3PO_4 85 %ig p.A.	Merck, Darmstadt
HF 40 %ig p.A.	Riedel - de Haën, Seelze
KF p.A.	Riedel - de Haën, Seelze
KH_2PO_4 p.A.	Merck, Darmstadt
KMnO_4 p.A.	Merck, Darmstadt
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.A.	Merck, Darmstadt
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.A.	Merck, Darmstadt
NH_3 25 %ig in H_2O p.A.	Riedel - de Haën, Seelze
Piperazin-Hexahydrat > 99%	Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
Pyridin (wurde destilliert)	Chemikalienlager Marburg

Darstellung von $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Für die Präparation von $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Die Kristallstruktur sowie eine Möglichkeit zur Darstellung von $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde von M. Molinier beschrieben [68]. Hierbei wurde eine Lösung von MnF_3 in 40 %iger HF über mehrere Tage eingedampft.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit, welche in dieser Arbeit gewählt wurde, verläuft über $\text{MnO}(\text{OH})$. Dazu wurde zunächst $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit H_2O_2 und NH_3 zu $\text{MnO}(\text{OH})$ umgesetzt [69, 70], welches dann mit 40 %iger HF zu $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reagierte.



16g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (95 mmol) wurden in 1l H_2O gelöst und unter Rühren mit 29 ml 30 %iger H_2O_2 (285 mmol) in 200 ml H_2O versetzt. Danach wurden unter starken Rühren 7 ml 25 %iger NH_3 (95 mmol) in 200 ml H_2O langsam zugegeben (Vorsicht, Aufschäumen der Lösung). Das $\text{MnO}(\text{OH})$ fällt dabei als flockiger dunkelbrauner Niederschlag aus. Um eine

quantitative Fällung zu erreichen wurde das Filtrat nochmals tropfenweise mit H_2O_2 bzw. NH_3 versetzt. Der pH-Wert sollte dabei zwischen 8 und 9 liegen. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit 2l heißem Wasser sulfatfrei gewaschen. Anschließend wurde das noch feuchte $\text{MnO}(\text{OH})$ mit 14 ml 40 %iger HF (330 mmol) umgesetzt und die rotbraune Lösung unter gelindem Erwärmen (ca. 40-50 °C) eingengt und anschließend im Abzug eingedampft. Nach 3 Tagen wurden die dunkelroten, fast schwarzen Kristalle abfiltriert, mit absolutem Methanol gewaschen und im Exsikkator über Nacht getrocknet. Nach dem Zermörsern der Kristalle wurde ein rotes Pulver erhalten, welches durch Röntgenpulverdiffraktometrie als $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ charakterisiert wurde. Das gemessene Pulverdiffraktogramm wurde mit einem berechneten verglichen, welches mit den Strukturdaten von $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus [68] und dem Programm POWDER CELL [71] erzeugt wurde.

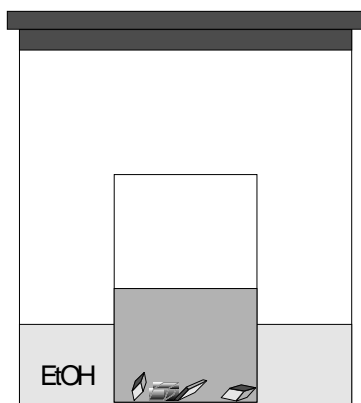
D.2 Beschreibung der eingesetzten Präparationsmethoden

Zur Darstellung der Fluoridphosphate fanden im wesentlichen zwei Methoden Verwendung, die Diffusionsmethode sowie die Eindampfmethode. Desweiteren wurde auch die Hydrothermalmethode für Synthesezwecke getestet. Letztere erwies sich aber aus Gründen der Redoxinstabilität von Mn(III) als untauglich. Im folgenden sind die einzelnen Methoden kurz beschrieben.

D.2.1 Diffusionsmethode

Hierzu wurde die HF-saure Reaktionslösung in einen kleinen Polystyrolbecher gefüllt, welcher dann in einen größeren Polystyrolbecher mit Deckel gestellt wurde (Abb. 87). In den größeren Becher wurde das Diffusionsmittel (Methanol, Ethanol, Aceton oder Essigsäureethylester) gegeben.

Abb. 87: Diffusionsmethode



Das Diffusionsmittel konnte so über die Gasphase in die Reaktionslösung diffundieren und somit durch Verringerung der Löslichkeit der Verbindungen Kristallbildung und -wachstum bewirken. Außer Polystyrolbecher wurden auch Polypropylenröhrchen (beide Firma Greiner) eingesetzt. Diese hatten zwei wesentliche Vorteile gegenüber den Polystyrolbechern. Zum einen absolute Resistenz gegen Methanol/HF-Mischung, zum anderen den möglichen Einsatz von 6 Röhrchen pro Diffusionsgefäß, was eine Verringerung des Arbeitsaufwandes darstellt. Je geringer die Löslichkeit des Produktes war, umso polarer wurde das Diffusionsmittel gewählt. Dabei wurden auch Mischungen der oben erwähnten Diffusionsmittel eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit, die Kristallisationsgeschwindigkeit zu steuern, bestand in der Regulierung des Diffusionsstroms. Durch Aufsetzen eines Deckels auf das Reaktionslösungsgefäßes mit einem kleinen Loch kann der Diffusionsstrom stark herabgesetzt werden.

Von den Ausgangssubstanzen wurden Stammlösungen hergestellt und damit Reaktionsmischungen für die Ansatzreihen, welche aus 6 oder mehr Ansätzen bestanden, zusammengestellt. Die einzelnen Ansätze einer Ansatzreihe hatten somit die gleiche Reaktionsmischung, wurden jedoch mit zusätzlicher H_3PO_4 oder HF versetzt. Dadurch war ein einfaches und gezieltes Screening der Komponenten eines jeweiligen Systems möglich. Die folgende Übersicht am Beispiel von /S1/ verdeutlicht das Syntheseprinzip, welches der übersichtlichen Beschreibung halber auch in den folgenden Kapiteln verwendet wird.

Syntheseübersicht am Beispiel der Darstellung von $pyH[MnF_4(H_2O)_2]$ /S1/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 16.6 g (100 mmol) $MnF_3 \cdot 3H_2O$ + 45 ml 10M HF \rightarrow 50 ml Lsg.	pyH-Lsg.: 16 ml (200 mmol) Pyridin + 24 ml 23M HF + 10 ml $H_2O \rightarrow$ 50 ml Lsg.
--	---

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c):] aus den Stammlösungen und HF und / oder H_3PO_4 :

Mn(III)-Lsg.: 2 ml (4 mmol)	pyH-Lsg.: 8 ml Lsg. (32 mmol)	HF: 3 ml 10M
-----------------------------	-------------------------------	--------------

c) Aufteilung der Reaktionsmischung auf die einzelnen Ansätze und Zugabe zusätzlicher HF und / oder H_3PO_4 :

Ansatz	Lsg. 1 [ml]	H_3PO_4 [ml]	H_3PO_4 [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
1	2.0	0.00	0.0	0.0	0.0	Aceton
2	2.0	0.00	0.0	0.1	23.0	Aceton
3	2.0	0.00	0.0	0.3	23.0	Aceton
4	2.0	0.00	0.0	0.5	23.0	Aceton
5	2.0	0.00	0.0	0.7	23.0	Aceton
6	2.0	0.00	0.0	1.0	23.0	Aceton

d) Verhältnis der Komponenten in Ansatz 1-6:

<i>Ansatz</i>	<i>Mn</i>	<i>Amin</i>	<i>HF</i>	<i>H₃PO₄</i>	<i>ml Lsg.</i>	<i>F⁻</i>	<i>PO₄³⁻</i>	<i>H⁺</i>
1	1	8.0	36.0	0.0	3.3	39.0	0.0	36.0
2	1	8.0	39.7	0.0	3.4	42.7	0.0	39.7
3	1	8.0	47.2	0.0	3.7	50.2	0.0	47.2
4	1	8.0	54.7	0.0	4.1	57.7	0.0	54.7
5	1	8.0	62.2	0.0	4.4	65.2	0.0	62.2
6	1	8.0	73.4	0.0	4.9	76.4	0.0	73.4

Für die Reaktionsmischung wurden also 2 ml Mn(III)-lösung (entspricht 4 mmol Mn) und 8 ml pyH-lösung (entspricht 32 mmol Pyridin) mit 3 ml einer 10 molarern HF unter Rühren vermischt. Im Beispiel von Ansatz 3 wurden 2 ml dieser Reaktionsmischung mit 0.3 ml einer 23 molaren HF versetzt und die Diffusion über Aceton durchgeführt. In diesem Ansatz sind bezogen auf 1 mmol Mn(III) (direkter Gehalt hier 0.62 mmol) 8 mmol Pyridin, 47 mmol HF, 0 mmol H₃PO₄, 3.7 ml Reaktionslösungsvolumen, 50 mmol Fluoridionen, 0 mmol Phosphationen und 47 mmol H⁺-Ionen (theoretisch, wenn alles dissoziiert wäre). Das HF-Verhältnis gibt die eingesetzte Menge HF wieder, während beim F⁻-Verhältnis noch die drei F-Atome des MnF₃·3H₂O hinzukommen. Gleiches gilt für H₃PO₄ / PO₄³⁻ falls Phosphorsäure und / oder Phosphatzalze zum Einsatz kommen.

Die Berechnung dieser ganzen Konzentrationsverhältnisse ist sinnvoll, da dadurch unterschiedlich durchgeführte Ansätze vergleichbar werden und somit ein System auf übersichtliche und genaue Weise untersucht werden kann.

D.2.2 Eindampfmethode

Hierbei wurde die Kristallisation durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels bewirkt. Die mit einer fast gesättigten Reaktionslösung gefüllten Polystyrolbecher wurden in einen Abzug gestellt und zum Schutz vor Staubkörnchen mit Filterpapier abgedeckt.

Während bei der Diffusionsmethode die Phosphorsäurekonzentration im Laufe des Experimentes durch Verdünnung der Reaktionslösung mit Diffusionsmittel sinkt, steigt sie bei der Eindampfmethode aufgrund des abdampfenden Lösungsmittels (HF / H₂O) an. Dagegen nimmt die HF-Konzentration bei der Eindampfmethode im Laufe des Experiments stark ab. Aufgrund dieser Unterschiede sind durch die Eindampfmethode Verbindungen zugänglich, die sich durch die Diffusionsmethode nicht unbedingt bilden.

D.2.3 Hydrothermalmethode

Bei diesem Verfahren wird die Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur ausgenutzt. Die Reaktionslösung mit schwerlöslichem Bodensatz wird in einen Behälter gefüllt, welcher in einem Autoklaven erhitzt wird. Je höher die Temperatur und der Füllstand in der Bombe ist, umso größer ist der entstehende Druck. Ein Übersichtsartikel zur Rolle Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie wurde von Rabenau veröffentlicht [72].

Aufgrund der Synthesen aus flußsauren Lösungen, bestand das Behältermaterial aus Teflon. Diese Voraussetzung schränkt die maximale Temperatur auf 250 °C ein. Als Autoklav fand eine Druckaufschlußapparatur der Firma Berghoff Verwendung. Die Hydrothermalmethode führte jedoch bei Reaktionsmischungen mit protonierten Aminen zur Reduktion des Mn(III) zum Mn(II). In einigen Fällen wurde auch Braunsteinbildung beobachtet. Somit war die Hydrothermalmethode für Synthesen mit Mn(III) und organischen Gegenionen ungeeignet. Selbst bei kurzer Reaktionszeit (1 Tag) und "niedriger" Temperatur (80 °C) konnte die reduktive Zersetzung des Mn(III) nicht verhindert werden.

D.3 Darstellung der einzelnen Verbindungen

Für die meisten Verbindungen führte die Diffusionsmethode zum Ziel. Die Amine wurden vor dem Mischen mit der Mn(III)-Lösung protoniert, um die Oxidationszahl +3 am Mn beizubehalten. Die einzelnen Komponenten der Systeme wurden unterschiedlich variiert, und dadurch die bestmöglichen Konzentrationsbedingungen für die Darstellung der Verbindungen ermittelt. Dabei zeigte sich, daß für eine gute Kristallqualität in den meisten Fällen das Gegenion im Überschuß zugegeben werden mußte. Die Phosphatkonzentration mußte auch teilweise weit über dem stöchiometrischen Wert liegen, da sonst die reinen Fluoride entstanden. Ursache hierfür könnte das teilweise Abfangen der Phosphorsäure durch alkoholisches Diffusionsmittel unter Esterbildung sein. Ebenfalls mußte die Fluoridkonzentration genügend groß sein, um die Oxidationsstufe +3 am Mn zu stabilisieren.

Durch Zermörsern der Kristalle wurden die Pulverproben erhalten, welche für die spektroskopischen Methoden und Analysen dienten. Von allen Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme gemessen und mit den aus den Einkristalldaten berechneten verglichen. Dabei wurde in allen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet und somit die Strukturlösungen bestätigt.

Zum Vergleich der Hydrolyseempfindlichkeit der einzelnen Verbindungen, sind bei den Synthesen die Stabilität der Verbindungen an der Luft angegeben. Stark luftempfindliche

Kristalle wurden nach dem Abfiltrieren entweder direkt gemessen, oder wie die anderen Kristalle im Exikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

D.3.1 Darstellung der Verbindungen mit pyH als Gegenion

Außer den Verbindungen /S1/-/S3/ sind noch zwei weitere Fluoridphosphate mit Pyridin gefunden worden (/Py1/ und /Py2/), welche aber aufgrund schlechter Kristallqualität bislang noch nicht strukturell aufgeklärt wurden. Zur Zeit wird die Kristallqualität noch optimiert, so daß eine Strukturaufklärung vielleicht demnächst vorgenommen werden kann. Die Konzentrationsverhältnisse, die zu den einzelnen Verbindungen führen, haben unterschiedlich viel Spielraum, so daß in der folgenden Übersicht nur die jeweils besten Konzentrationsbedingungen wiedergegeben sind.

Übersicht der Konzentrationsverhältnisse zu den einzelnen Synthesen:

Produkt	Mn	Amin	HF	H_3PO_4	ml Lsg.	F^-	PO_4^{3-}	H^+	Diff.-Mittel
/S1/	1	8	47.2	0	3.7	50.2	0	47.2	Aceton
/S2/	1	20.0	74.3	40.5	8.7	77.3	40.5	195.8	EtOH
/S3/	1	16,5	64,2	23,2	9,3	67,2	23,2	133,9	EtOH
/Py1/	1	1	21.9	0	3.7	22.9	2	24.9	EtOH
/Py2/	1	4	39	7.3	6.6	42	7.3	61	EtOH

Zum Vergleich sind in Abb. 88 die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Fluoridphosphate gegenübergestellt.

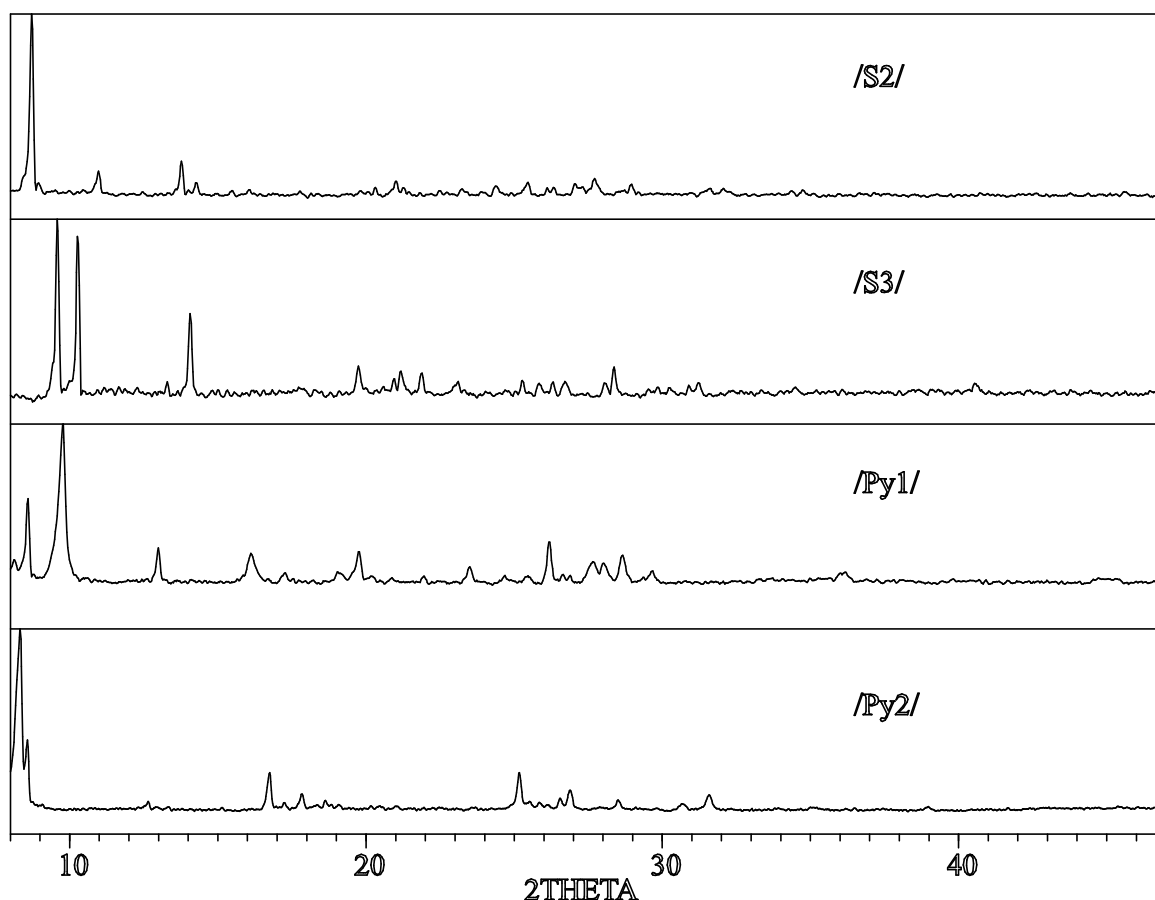
Darstellung von $pyH[MnF_4(H_2O)_2]$ /S1/:

Die Synthese von /S1/ wurde als Beispiel bei der Beschreibung der Diffusionsmethode ausführlich dargestellt. In allen 6 Ansätzen konnten nach 12 Tagen große braune Kristalle mit tafelförmigen Habitus abfiltriert werden. Vom Ansatz Nr. 3 wurde ein Kristall für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt, da hier die beste Kristallqualität vorlag. Die Kristalle wurden nicht gewaschen, da sie leicht zersetzbar sind. Ließ man die Diffusionsansätze längere Zeit stehen, so bildete sich neben /S1/ ein weißes Pulver, welches durch Röntgenpulverdiffraktometrie eindeutig als MnF_2 charakterisiert wurde.

Zermörsert ergibt /S1/ ein braunes Pulver. An der Luft sind die Kristalle nach einigen Tagen unter Pyridinabgabe (am Geruch erkennbar) zu einem hellbraunen Pulver zersetzt, so daß sie nur im Exikkator unter P_2O_5 längere Zeit haltbar sind.

Analysen: Mn 22.02(ber. 22.24); N 5.33(5.67); C 23.24(24.31); H 3.87(4.08)%.

Abb. 88: gemessene Pulverdiffraktogramme der Fluoridphosphate mit pyH-Gegenion



Darstellung von $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S2/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 16.6 g (100 mmol) $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 45 ml 10M HF \rightarrow 50 ml Lsg.	pyH-Lsg.: 40.4 ml (500 mmol) Pyridin + 59.6 ml 23M HF (1371 mmol) \rightarrow 100 ml Lsg.
---	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 1 ml (2 mmol)	pyH-Lsg.: 8 ml Lsg. (40 mmol)	HF: 3 ml 10M
-----------------------------	-------------------------------	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H_3PO_4 [ml]	H_3PO_4 [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
2.0	0.90	15.0	0.0	0.0	EtOH

Nach ca. 3 Monaten wurden weinrote bis lila gefärbte säulenförmige (= dicke Nadeln) Kristalle von /S2/ abfiltriert und mit wenig abs. MeOH gewaschen. Die Kristalle sind an der Luft mehrere Wochen beständig und ergeben beim Zermörsen ein rosa gefärbtes Pulver.

Analysen: Mn 14.91(ber. 15.05); P 17.09(16.97); N 3.65(3.84); C 16.30(16.45);
H 2.94(3.03)%.

Darstellung von $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4)\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ /S3/:

a) Herstellung der Stammlösung:

pyH-Lsg.: 10 ml (51.6 mmol) Pyridin
+ 15 ml 10M HF (150 mmol) \rightarrow 15 ml Lsg.

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

0.15 g (0.9 mmol) $\text{MnF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	pyH-Lsg.: 3 ml Lsg. (15.4 mmol)	HF: 4 ml 10M
---	---------------------------------	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H_3PO_4 [ml]	H_3PO_4 [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
1.0	0.2	15.0	0.0	0.0	EtOH

Nach ca. 4 Monaten wurden braune säulenförmige Kristalle von /S3/ als Hauptprodukt mit einigen Kristallen von /S2/ als Nebenprodukt abfiltriert und mit wenig abs. MeOH gewaschen. Obwohl dieser Ansatz mit /S2/ verunreinigt war, besaßen die Kristalle von /S3/ eine sehr gute Meßqualität für die Röntgenstrukturanalyse. Unter folgenden Konzentrationsverhältnissen konnte /S3/ phasenrein für Pulveraufnahmen erhalten werden:

Mn	Amin	HF	H_3PO_4	ml Lsg.	F^-	PO_4^{3-}	H^+
1	19,8	66,0	31,5	11,1	69,0	31,5	160,5

Dabei wurde beim ersten Abfiltrieren verunreinigtes /S3/ abfiltriert, so daß die Reaktionslösung weiterer Diffusion über EtOH ausgesetzt wurde und beim zweiten Abfiltrieren reines /S3/ erhalten wurde. Um /S3/ auf Anhieb in größeren Mengen für LF- und IR-Spektren phasenrein zu bekommen scheint die Diffusion mit Aceton erfolgversprechend. Entsprechende Versuche sind in Arbeit.

An der Luft ist /S3/ nur einige Tage haltbar, so daß es wesentlich instabiler als das Monohydrat /S2/ ist.

Darstellung von Fluoridphosphat /Py1/:

Setzt man Pyridin nicht im starken Überschuß wie bei /S2/ und /S3/ ein, so erhält man /Py1/ als dunkelviolettes mikrokristallines Präparat. Dabei gelingt die Synthese von /Py1/ durch "Umkristallisieren" von /S2/.

0.1g (0.27 mmol) /S2/ wurden in 1 ml 6M HF gelöst und der Diffusion mit EtOH ausgesetzt. Nach 8 Tagen wurde /Py1/ abfiltriert und mit wenig abs. MeOH gewaschen.

Versucht man die Kristallisation durch Verdünnen der Lösung zu verzögern, was gut für eine bessere Kristallqualität wäre, so findet eine reduktive Zersetzung der Reaktionslösung zu farblosem Mn(II) statt. Möglicherweise kann dies durch eine Erhöhung der HF-Konzentration verhindert werden. Das Pulver von /Py1/ ist lila gefärbt. Die Kristalle sind mehrere Wochen luftstabil.

Analysen: N 1.48; C 7.70; H 3.79%

Im IR-Spektrum liegen die Maxima der breiten PO₄-Banden bei 1047 und 1003 cm⁻¹, dagegen in /Py2/ bei 1107 und 1020 cm⁻¹. Ansonsten unterscheiden sich die IR-Spektren von /Py1/ und /Py2/ nur wenig.

Darstellung von Fluoridphosphat /Py2/:

/Py2/ konnte nach 6 Wochen in Form von kleinen braunen stark verwachsenen Nadeln aus Diffusion mit MeOH erhalten werden. Die Kristalle sind wie bei /Py1/ mehrere Wochen luftstabil. Das Pulver von /Py2/ ist braun gefärbt.

a) Herstellung der verwendeten Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 16.6 g (100 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 45 ml 10M HF → 50 ml Lsg.	pyH-Lsg.: 8.1 ml (100 mmol) Pyridin + 2.2 ml 15M H ₃ PO ₄ + 89.7 ml H ₂ O → 100 ml Lsg.
--	---

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 1 ml (2 mmol)	pyH-Lsg.: 8 ml Lsg. (40 mmol)	HF: 3 ml 10M
-----------------------------	-------------------------------	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
2.0	0.20	10.0	0.0	0.0	MeOH

Analysen: N 2.88; C 12.23; H 2.70%

D.3.2 Darstellung der Verbindungen mit pipzH₂ als Gegenion

Die einzelnen Piperaziniumverbindungen kristallisieren teilweise in weiten Konzentrationsbereichen, was besonders für die schon bekannten Verbindungen pipzH₂MnF₄(HF₂) und pipzH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂·2H₂O zutrifft. Bei den Fluoridphosphaten gilt dies für pipzH₂Mn(H₂O)F₂(HPO₄)(H₂PO₄) /S12/. Die genannten Verbindungen scheinen die stabilsten Piperaziniumverbindungen zu sein, da sie zum einen an der Luft längere Zeit haltbar sind und bei vielen Synthesversuchen als Nebenprodukte auftreten. In der folgenden Übersicht sind die Konzentrationsverhältnisse zu den einzelnen Synthesen wiedergegeben:

Produkt	Mn	Amin	HF	H ₃ PO ₄	ml Lsg.	F ⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	Diff.-Mittel
/S4/	1	1.0	78.4	0.0	7.8	80.4	2.0	81.4	EtOH
/S5/	1	4.0	57.2	0.0	12.0	60.2	0.0	57.2	EtOH
/S6/	1	2.0	49.3	0.0	13.2	52.3	0.0	49.3	Eindampfen
/S7/	1	1.0	47.0	0.0	11.8	49.0	2.0	50.0	EtOH
/S8/	1	4.0	189.4	0.0	10.0	192.4	0.0	189.4	EtOH
/S9/	1	1.0	354.7	0.0	15.4	356.7	2.0	357.7	EtOH
/S10/	1	4.0	105.3	41.8	15.8	108.3	41.8	230.6	EtOH
/S11/	1	4.2	160.5	35.3	11.2	163.5	35.3	266.5	EtOH
/S12/	1	2.0	17.8	7.6	9.9	20.8	7.6	40.6	EtOH

Bei einigen Fluoriden diene /S12/ als Mn(III)-Lieferant. Die zwei Äquivalente PO₄ von /S12/ wirkten dabei als Mineralisator und wurden nicht in die Kristallstrukturen eingebaut.

Darstellung von $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /S4/:

0.1 g /S12/ (0.26 mmol) wurden in 2ml 10M HF gelöst und die Diffusion über Ethanol angesetzt. Nach 5 Tagen wurden große braune Kristalle von /S4/ abfiltriert und mit nur sehr wenig MeOH gewaschen. /S4/ bildet lange flache unregelmäßige Prismen, die zermörsert ein braunes Pulver ergeben. An der Luft zersetzen sich die Kristalle nach wenigen Tagen.

Analysen: N 6.50(ber. 6.12); C 11.25(10.49); H 4.73(5.28)%

Darstellung von $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S5/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 8.299 g (50 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 45.5 ml 2M HF → 50 ml Lsg.	pipzH ₂ -Lsg.: 5.827 g (30 mmol) Piperazin-Hexahydrat + 10 ml 10M HF + 14 ml H ₂ O → 30 ml Lsg.
---	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 1 ml (1 mmol)	pipzH ₂ -Lsg.: 4 ml Lsg. (4 mmol)	HF: 7 ml 6M
-----------------------------	--	-------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
2.0	0.00	0.0	0.0	0.0	EtOH

Nach 14 Tagen wurden große unregelmäßige braune Kristalle abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Die Kristalle sind an Luft längere Zeit (mehr als 1 Monat) haltbar als die von /S4/ und bilden ein braunes Pulver.

Analysen: Mn 22.05(ber. 22.04); N 10.22(10.22); C 17.40(17.53); H 5.89(5.88)%

Darstellung von $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$ /S6/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 8.299 g (50 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 45.5 ml 2M HF → 50 ml Lsg.	pipzH ₂ -Lsg.: 5.827 g (30 mmol) Piperazin-Hexahydrat + 10 ml 10M HF + 14 ml H ₂ O → 30 ml Lsg.
---	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 1 ml (1 mmol)	pipzH ₂ -Lsg.: 2 ml Lsg. (2 mmol)	HF: 9 ml 4M
-----------------------------	--	-------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Methode
2.0	0.00	0.0	0.2	4.0	Eindampfmethode

Nach 14 Tagen wurden braune plättchenförmige Kristalle abfiltriert und mit nur sehr wenig MeOH gewaschen. Die Kristalle sind an der Luft wie /S4/ nur wenige Tage haltbar. Die Pulverfarbe von /S6/ ist hellbraun. /S6/ ist auch durch Diffusion über EtOH erhältlich.

Die Kristalle nehmen hier einen fast quaderförmigen Habitus an, und konnten unter folgenden Konzentrationsbedingungen erhalten werden:

<i>Mn</i>	<i>Amin</i>	<i>HF</i>	<i>H₃PO₄</i>	<i>ml Lsg.</i>	<i>F⁻</i>	<i>PO₄³⁻</i>	<i>H⁺</i>
1	8.0	104.8	0.0	7.8	107.8	0.0	104.8

Darstellung von (pipzH₂)₃[Mn₄F₁₈(H₂O)]·H₂O /S7/:

0.1 g /S12/ wurden in 2 ml 6M HF und 1 ml H₂O gelöst und der Diffusion über EtOH ausgesetzt. Nach 8 Tagen wurden weinrote meist sargdeckelförmige Kristalle von /S7/ abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Das Pulver von /S7/ ist rotbraun gefärbt. Die Beständigkeit der Kristalle an der Luft ist größer als bei /S6/ und vergleichbar mit /S5/.

Analysen: Mn 25.36(ber. 25.49); N 9.33(9.75); C 16.68(16.72); H 4.76(4.68)%

Darstellung von (pipzH₂)₂Mn₃F₁₂(H₂O)(HF₂) /S8/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 13.278 g (80 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 33 ml 10M HF → 40 ml Lsg.	pipzH ₂ -Lsg.: 38.85 g (200 mmol) Piperazin-Hexahydrat + 26 ml 23M HF (600 mmol) + 38 ml H ₂ O → 100 ml Lsg.
---	---

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 1.5 ml (3 mmol)	pipzH ₂ -Lsg.: 6 ml Lsg. (12 mmol)	HF: 14 ml 23M
-------------------------------	---	---------------

c) Ansatz:

<i>Lsg. 1 [ml]</i>	<i>H₃PO₄ [ml]</i>	<i>H₃PO₄ [M]</i>	<i>HF [ml]</i>	<i>HF [M]</i>	<i>Diff.-Mittel</i>
3.0	0.00	0.0	1.2	23.0	EtOH

Nach 3 Wochen wurden große braune rhomboedrische (fast würfelförmig) Kristalle abfiltriert und mit wenig MeOH gewaschen. Die Kristalle sind nur wenige Tage an der Luft stabil. Das Pulver von /S8/ ist braun gefärbt.

Darstellung von pipzH₂Mn₂F₈ /S9/:

0.1 g /S12/ (0.26 mmol) wurden in 2ml 23M HF gelöst und die Diffusion über Ethanol angesetzt.

Nach 8 Tagen wurden dunkelbraune, in größerer Form fast schwarz gefärbte, Kristalle von /S9/ abfiltriert und mit wenig MeOH gewaschen. Das Pulver ist grauschwarz gefärbt. Die unregelmäßig geformten Kristalle von /S9/ sind an der Luft mehrere Monate stabil.

Darstellung von pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 1 /S10/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 8.299 g (50 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 45.5 ml 2M HF → 50 ml Lsg.	pipzH ₂ -Lsg.: 19.423 g (100 mmol) Piperazin-Hexahydrat + 13.2 ml 15M H ₃ PO ₄ + 175 ml H ₂ O → 200 ml Lsg.
---	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 2 ml (2 mmol)	pipzH ₂ -Lsg.: 16 ml Lsg. (8 mmol)	HF: 9 ml 23M
-----------------------------	---	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
3,0	0,50	15,0	0,0	0,0	EtOH

Nach 17 Tagen konnten große Kristalle (teils säulenförmig, teils oktaederförmig) abfiltriert werden und mit wenig 2M HF und etwas MeOH gewaschen.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde auch der Einkristall für die magnetischen Messungen erhalten. Die Kristallfarbe von /S10/ ist braun bis weinrot, während das Pulver rosa gefärbt ist. An der Luft sind die Kristalle mehrere Wochen haltbar.

Analysen: Mn 16.34(ber. 17.38); P 9.72(9.80); N 8.44(8.86); C 15.13(15.20); H 4.38(4.46)%.

Darstellung von pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 2 /S11/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 33.196 g (200 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 85 ml 10M HF → 100 ml Lsg.	pipzH ₂ -Lsg.: 38.85 g (200 mmol) Piperazin-Hexahydrat + 26 ml 23M HF (600 mmol) + 38 ml H ₂ O → 100 ml Lsg.
--	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 1.2 ml (2.4 mmol)	pipzH ₂ -Lsg.: 5 ml Lsg. (10 mmol)	HF: 15 ml 23M
---------------------------------	---	---------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
3.0	0.80	15.0	0.0	0.0	EtOH

Nach 12 Tagen wurden rote plättchenförmige Kristalle mit fast hexagonal prismatischen Habitus abfiltriert und mit wenig 2M HF und MeOH gewaschen. Die Pulverfarbe ist wie beim Typ 1 rosa. Dagegen ist die Stabilität der Kristalle an Luft geringer als beim Typ 1.

Darstellung von pipzH₂Mn(H₂O)F₂(HPO₄)(H₂PO₄) /S12/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 8.299 g (50 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 45.5 ml 2M HF → 50 ml Lsg.	pipzH ₂ -Lsg.: 19.423 g (100 mmol) Piperazin-Hexahydrat + 13.2 ml 15M H ₃ PO ₄ + 175 ml H ₂ O → 200 ml Lsg.
--	---

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 3 ml (3 mmol)	pipzH ₂ -Lsg.: 12 ml Lsg. (6 mmol)	HF: 12 ml 4M
-----------------------------	---	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
3.0	0.30	4.0	0.0	0.0	EtOH

Nach 17 Tagen wurden plättchenförmige zu Büscheln zusammengewachsene Kristalle abfiltriert und mit 2M HF und MeOH gewaschen. Die Kristall- als auch die Pulverfarbe von /S12/ ist violett. Das Fluoridphosphat ist an der Luft unbegrenzt haltbar. Selbst mit Wasser tritt kaum Hydrolyse zu MnO(OH) und anschließender Oxidation zum Braunstein ein, was sonst für fast alle Mn(III)-Verbindungen sofort passiert. Diese Tatsache könnte

auf das in der Kristallstruktur vorhandene freie H_2PO_4^- -Ion zurückgeführt werden, daß beim Lösen von /S12/ in Wasser zwangsläufig einen sauren pH-Wert erzeugt.

Analysen: Mn 14.29(ber. 14.01); P 15.22(15.80); N 6.95(7.15); C 12.29(12.25);
H 4.42(4.37)%.

D.3.3 Darstellung der Verbindungen mit 2,2'-bipy als Ligand

Die Fluoridphosphate /S13/ und /S14/ konnten durch Diffusionsmethode mit MeOH bzw. EtOH erhalten werden. Beide Verbindungen sind an der Luft stabil. Folgende Konzentrationsverhältnisse wurden für die Synthesen verwendet:

Produkt	Mn	Amin	HF	H_3PO_4	ml Lsg.	F^-	PO_4^{3-}	H^+	Diff.-Mittel
/S13/	1	4,0	31,8	4,8	7,2	34,8	4,8	46,1	MeOH
/S14/	1	6,0	87,6	31,3	10,4	90,6	31,3	181,3	EtOH

Darstellung von 2,2'-bipyMn(H_2PO_4) $\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S13/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 8.299 g (50 mmol) $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 45.5 ml 2M HF \rightarrow 50 ml Lsg.	bipy-Lsg.: 7.81 g (50 mmol) 2,2'-Bipyridin + 13 ml H_2O + 30 ml 10M HF \rightarrow 50 ml Lsg.
--	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 2 ml (2 mmol)	bipy-Lsg.: 8 ml Lsg. (8 mmol)	HF: 2 ml 6M
-----------------------------	-------------------------------	-------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H_3PO_4 [ml]	H_3PO_4 [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
2,0	0,40	4,0	0,0	0,0	MeOH

Nach 3 Monaten wurden gelbbraune Nadeln von /S13/ abfiltriert und mit wenig 2M HF und MeOH gewaschen. Das Pulver weist eine orange Farbe auf.

Analysen: Mn 15.35(ber. 15.09); P 9.78(8.51); N 7.44(7.69); C 32.90(32.99);
H 3.30(3.32)%.

Darstellung von 2,2'-bipyMn(H_2PO_4) F_2 /S14/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 8.299 g (50 mmol) $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 45.5 ml 23M HF \rightarrow 50 ml Lsg.	bipy-Lsg.: 7.81 g (50 mmol) 2,2'-Bipyridin + 13 ml H_2O + 30 ml 10M HF \rightarrow 50 ml Lsg.
---	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 1.5 ml (1.5 mmol)	bipy-Lsg.: 9 ml Lsg. (9 mmol)	HF: 2 ml 23M
---------------------------------	-------------------------------	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H_3PO_4 [ml]	H_3PO_4 [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
2,0	0,50	15,0	0,0	0,0	EtOH

Die roten nadelförmigen Kristalle von /S14/ wurden nach 4 Monaten abfiltriert und mit wenig 2M HF und MeOH gewaschen. Das Pulver des wasserfreien Fluoridphosphats ist rotorange gefärbt.

Analysen: Mn 13.29(ber. 12.95); N 6.72(6.61); C 28.37(28.32); H 2.93(2.86)%.

D.3.4 Darstellung der Verbindungen mit DABCOH₂ als Gegenion

Das Fluoridphosphat /S15/ wurde durch Diffusion über MeOH erhalten. Zum Vergleich sind auch die Konzentrationsverhältnisse des Fluorids DABCOH₂[Mn₂F₈(H₂O)₂].2H₂O (Vergl.) mit angegeben:

Produkt	Mn	Amin	HF	H ₃ PO ₄	ml Lsg.	F ⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	Diff.-Mittel
/S15/	1	2.0	49.5	19.4	8.3	52.5	19.4	107.8	MeOH
Vergl.	1	4.0	84.0	0.0	10.4	87.0	0.0	84.0	MeOH

Unter diesen Konzentrationsbedingungen wurden für das Fluorid sehr große säulenförmige Kristalle erhalten, die für die LFS-Messung zum Pulver zermörsert wurden.

Darstellung von (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈] /S15/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 16.6g (100 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O auf 50 ml mit 10M HF aufgefüllt	DABCO-Lsg.: 11.218 g Amin (100 mmol) + 2.2 ml 15M H ₃ PO ₄ mit H ₂ O auf 100 ml aufgefüllt
--	---

b) Herstellung der Reaktionsmischung

Mn(III)-Lsg.: 1 ml (2 mmol)	DABCO-Lsg.: 4 ml Lsg. (4 mmol)	HF: 9 ml 10M	H ₃ PO ₄ 2.5 ml 15M
-----------------------------	--------------------------------	--------------	---

c) Ansatz:

In Ansätzen zu 2 ml der Lsg. 1 wurde die Diffusion über MeOH durchgeführt. Nach 3 Wochen wurden die braungrünen Kristalle abfiltriert und mit wenig 2M HF und MeOH gewaschen. Während kleinere Kristalle sargdeckelförmig und grün gefärbt sind, sind größere Exemplare braungrün und unregelmäßig. Das Pulver von /S15/ hat eine graugrüne Farbe. Die Verbindung ist mehrere Monate luftstabil.

Analysen: Mn 17.55(ber. 16.06); P 7.55(9.05); N 7.67(8.19); C 20.15(21.07);

H 4.73(4.71)%.

D.3.5 Darstellung der Verbindungen mit Na/K als Gegenion

Bis auf K₂[Mn(H₂PO₄)F₂(HPO₄)] /S18/ konnten die Alkalimetallverbindungen durch Diffusion über Ethanol dargestellt werden. Die folgende Übersicht gibt die Konzentrationsverhältnisse wieder:

Produkt	Mn/Fe	Na/K	HF	H ₃ PO ₄	ml Lsg.	F ⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	Methode
/S16/	1	2.0	45.3	9.4	9.2	48.3	11.4	77.4	Diff. EtOH
/S17/	1	2,0	23,5	16,4	11,8	26,5	18,4	76,8	Diff. EtOH
/S18/	1	11.8	39.4	39.4	19.7	44.4	49.1	177.0	Eindampfen
/S19/	1	2.0	100.1	131.4	18.8	103.1	132.4	495.4	Diff. EtOH
/S20/	1	8.0	53.1	172.6	20.4	56.1	180.6	587.0	Diff. EtOH

Darstellung von Na₂MnF₅·H₂O /S16/:

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: 16.6 g (100 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 40 ml 10M HF → 50 ml Lsg.	Na-Lsg.: 27.598 g (100 mmol) NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O + 50 ml 2M H ₃ PO ₄ + 38ml H ₂ O → 100 ml Lsg.
--	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 0.8 ml (1.6 mmol)	Na-Lsg.: 1.6 ml (2.3 mmol)	HF: 11 ml 6M
---------------------------------	----------------------------	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
2.0	0.20	10.0	0.0	0.0	EtOH

Nach 6 Wochen wurden rote plättchenförmige Kristalle von /S16/ abfiltriert und mit sehr wenig 2M HF und MeOH gewaschen. Die zugegebene Phosphorsäure wirkt bei diesem Diffusionsansatz als Mineralisator, da sich sonst unter gleichen Bedingungen das wasserfreie Na₂MnF₅ bildet. Die Kristalle von /S16/ sind an der Luft nur einige Tage haltbar und somit nicht so stabil wie Na₂MnF₅. Die Farbe des Pulvers ist rosarot.

Analysen: Mn 25.72(ber. 25.68); Na 23.70(21.49); H 1.06(0.94)%.

Darstellung von Na₇[Mn₅F₁₃(PO₄)₃(H₂O)₃] /S17/:

Die in der Diplomarbeit beschriebene Darstellung von /S17/ wurde modifiziert, wodurch größere Kristalle erhalten wurden.

a) Herstellung der Stammlösungen:

Mn(III)-Lsg.: : 8.299 g (50 mmol) MnF ₃ ·3H ₂ O + 45.5 ml 2M HF → 50 ml Lsg.	Na-Lsg.: 27.598 g (100 mmol) NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O + 50 ml 2M H ₃ PO ₄ + 38ml H ₂ O → 100 ml Lsg.
---	--

b) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in c)]:

Mn(III)-Lsg.: 3.5 ml (3.5 mmol)	Na-Lsg.: 3.5 ml (7 mmol)	H ₂ O: 10 ml	HF: 19 ml 4M
---------------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------

c) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H ₃ PO ₄ [ml]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
4,0	0,60	10,0	0,0	0,0	EtOH

Nach zwölf Tagen wurden die weinroten bis rotbraun gefärbten Kristalle abfiltriert und mit wenig 2M HF und MeOH gewaschen. An der Luft sind die Kristalle längere Zeit beständig. Das Pulver von /S17/ ist dunkelviolet gefärbt.

Analysen: P 9.35(ber. 9.10); F 24.60(24.18)%.

Darstellung von $K_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ /S18/:

0.25g $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ (1.01 mmol) wurden in 10 ml 4M HF gelöst und 1.3482 g KH_2PO_4 (10.1 mmol) wurden in 10 ml 4M H_3PO_4 gelöst. Beide Lösungen wurden vereinigt und im Abzug zum Eindampfen der Lösung ruhiggestellt. Nach 6 Tagen wurde ein brauner Niederschlag abfiltriert. Bei diesem Nebenprodukt handelt es sich vermutlich um ein Kaliummanganphosphat, da im IR-Spektrum keine Banden der Mn-F Schwingungen vorhanden waren. Nach weiteren 4 Tagen wurde die zweite Fraktion abfiltriert. Hier waren nur lilafarbene Kristalle guter Qualität von $K_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ vorhanden. Die Kristalle wurden mit 2M HF und absoluten Methanol gewaschen. /S18/ ist wie die Na-Verbindung /S20/ an der Luft mehrere Monate stabil.

Analysen: K 20.52(ber. 21.48); F 10.26(10.44); H 0.90(0.83)%.

Darstellung von $K_2[Fe(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ /S19/:

a) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in b)]:

0,15 g (0.898 mmol) $FeF_3 \cdot 3H_2O$	0.2058g (0.898 mmol) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	HF: 9 ml 10M
---	---	--------------

b) Ansatz:

Lsg. 1 [ml]	H_3PO_4 [ml]	H_3PO_4 [M]	HF [ml]	HF [M]	Diff.-Mittel
0.8	0,70	15,0	0,0	0,0	EtOH

Für die Ethanol diffusion wurden die Röhrchen der Reaktionslösung mit einem Deckel verschlossen, welcher ein kleines Loch (Durchmesser ca. 1 mm) hatte. Dadurch war gewährleistet, daß das Ethanol nur sehr langsam in die Reaktionslösung diffundieren konnte und somit kein unerwünschtes $FeF_3 \cdot 3H_2O$ auskristallisierte. Nach ca. 3 Monaten bildeten sich farblose nadelförmige Kristalle welche aber aufgrund ihrer geringen Größe erst nach einem Jahr abfiltriert wurden. Die Kristalle wurden mit wenig 2M HF und MeOH gewaschen. An der Luft sind sie unbegrenzt haltbar.

Darstellung von $Na_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ /S20/:

Mit Hilfe der Eindampfmethode wurde phasenreines $Na_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$ erhalten, daß jedoch nur sehr kleine Kristalle bildete, was aber als Pulver für Analysen und spektroskopische Untersuchungen genügte. Die so erhaltenen Kristalle dienten als Keimlinge beim Diffusionsansatz mit EtOH, wodurch Kristalle ausreichender Größe für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden.

Eindampfmethode:

0.15 g $MnF_3 \cdot 3H_2O$ (0.9 mmol) und 0.75 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (5.4 mmol) wurden in 2 ml 4M HF und 2 ml 6M H_3PO_4 gelöst und die dabei entstandene weinrote Lösung im Abzug eindampfen lassen. Die erste Fraktion enthielt nur $NaHF_2$ -Kristalle und wurde nach 18

Tagen abfiltriert. Nach weiteren 6 Tagen wurde die zweite Fraktion abfiltriert, welche nur rosafarbene Produktkristalle enthielt. Die Kristalle wurden mit 2M HF und Methanol gewaschen.

Diffusionsmethode:

a) Herstellung der Reaktionsmischung [entspricht Lsg. 1 in b)]:

0.15 g (0.9 mmol) $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.0 g (7.2 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	HF: 8 ml 6M	H_3PO_4 5 ml 15M
--	---	-------------	----------------------------------

b) Ansatz:

<i>Lsg. 1 [ml]</i>	<i>H_3PO_4 [ml]</i>	<i>H_3PO_4 [M]</i>	<i>HF [ml]</i>	<i>HF [M]</i>	<i>MeOH</i>	<i>Diff.-Mittel</i>
1.0	0.15	15.0	0.0	0.0	0.2 ml	EtOH

Das Röhrchen wurde mit einem Deckel, der ein kleines Loch hatte, verschlossen. Zusätzlich wurde der Ansatz mit Produktkristallen aus der Eindampfmethode geimpft.

Nach 18 Tagen wurde der Ansatz abfiltriert; der außer den rosaroten Produktkristallen farblose NaHF_2 -Kristalle als Nebenprodukt enthielt. /S20/ ist an der Luft wie /S18/ längere Zeit haltbar und besitzt eine rosa Pulverfarbe.

Analysen: Na 14.43(ber. 13.85); F 11.33(11.45)%.

D.4 Röntgenographische Untersuchungen

D.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden mit einem PC-gesteuerten Zählrohrgoniometer der Firma Philips mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Eine Nickelfolie diente als β -Filter.

Anfangs wurden mit Hilfe des Programms PULVPC [73] die gemessenen Diffraktogramme Untergrund-korrigiert, geglättet sowie die Reflexlagen ermittelt. Später erfolgte die Steuerung des Diffraktometers als auch die Aufarbeitung der Rohdaten mit dem Programm DIFFRAKT [74].

Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit den Programmen Index [75] (bei bekannten Gitterparametern), TREOR [76], DICVOL91 [77] oder POWDER CELL [71]. Mit letzterem Programm wurden aus den Einkristalldaten theoretische Pulverdiffraktogramme berechnet und mit den gemessenen verglichen.

D.4.2 Einkristalluntersuchungen

Die Auswahl der Einkristalle erfolgte auf einem Objektträger mit Teflonöl unter einem Polarisationsmikroskop. Dabei wurde darauf geachtet, daß sie keine Verwachsungen, Risse oder Einschlüsse aufwiesen. Da keine kubisch kristallisierenden Verbindungen dabei waren, mußten alle gemessenen Kristalle einheitlich unter den gekreuzten Polarisatoren auslöschen. War dies nicht der Fall oder waren die Kristalle zu groß, so wurden mit einer Rasierklinge qualitativ gute Stücke abgeschnitten. Die Kristalle wurden in Kapillaren aus Borosilikatglas gebracht (leicht zerbrechliche Kristalle wurden nur aufgesetzt) und mit Siliconfett bei Tieftemperaturmessungen bzw. Sekundenkleber bei Raumtemperaturmessungen fixiert.

Teilweise wurden zur Voruntersuchung Filmaufnahmen mit Buerger-Präzessionskameras (Fa. Huber und Fa. Enraf Nonius) gemacht. Die Kameras wurden mit Zr-gefilterter MoK_α -Strahlung betrieben. Aus den Justier- und Schichtaufnahmen konnten die Gitterkonstanten sowie die Lauesymmetrie bestimmt werden. Desweiteren konnte aus den Auslöschungen auf mögliche Raumgruppen, das Vorhandensein von Überstrukturen (bei /S9/) oder Verzwillingung (bei /S13/) geschlossen werden.

D.4.2.1 Intensitätsmessungen an Vierkreisdiffraktometern und am Flächendetektor

a) Messungen an Vierkreisdiffraktometern:

Einkristallmessungen erfolgten an Vierkreisdiffraktometern zweier verschiedener Typen. Das CAD4 der Firma Enraf Nonius, welches Kappa-Geometrie besitzt, wurde durch einen Micro Vax II-Rechner (später ALPHA Workstation) mit Hilfe des Meßprogramms CAD4 EXPRESS [12] gesteuert.

Das P4 der Firma Siemens mit Euler-Geometrie wurde über einen PC mit dem Meßprogramm XSCANS [78] gesteuert. Beide Diffraktometertypen arbeiteten mit MoK_α -Strahlung, die durch einen Graphit-Kristall monochromatisiert wurde.

Mit den jeweiligen Searchroutinen wurden in der Regel 25 im reziproken Raum gut verteilte Reflexe gesucht und damit die Orientierungsmatrix und Elementarzelle bestimmt. Anhand der gefundenen Lauegruppe und des Reflexprofils wurde der zu messende Indexbereich und die Scanbreite festgelegt. Zusätzlich wurden 2-3 intensitätsstarke Kontrollreflexe ausgesucht, deren Intensitäten und Positionen während der Messung regelmäßig überprüft wurden. Bei Dejustierung wurde der Kristall dadurch automatisch nachzentriert bzw. bei einem Intensitätsabfall die Reflexintensitäten nach der Messung korrigiert. Die Messungen erfolgten meistens im ω -Scanmodus mit variabler

Scangeschwindigkeit für beide Diffraktometer und 2θ -abhängiger Scanbreite im Fall des CAD4.

Nach der Messung wurden für die Verfeinerung der Gitterparameter 25 Reflexe mit hohem Beugungswinkel und gleichmäßiger Verteilung im reziproken Raum ausgewählt und zentriert. Die Reflexauswahl erfolgte beim CAD4 mit dem Programm HITHETA [79] und beim P4 mit dem Programm XHITH [80]. Die eigentliche Zellverfeinerung wurde mit den Untermenüs CELDIM (für CAD4) bzw. LEAST SQUARE (für P4) unter Vorgabe des Kristallsystems berechnet. Für eine empirische Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans wurden 10 oder mehr Reflexe mit einem χ -Winkel nahe 90° ausgesucht und im ψ -Bereich von 0 - 360° in 10° -Schritten vermessen. Die Reflexauswahl für die ψ -Scans erfolgte beim CAD4 mit dem Programm CHI90 [81] und beim P4 mit dem Programm XCHI90 [82]. Falls die ausgewählten Reflexe nicht gut genug im reziproken Raum verteilt waren, wurden entsprechende Reflexe hinzugefügt bzw. entfernt. Bei geeigneter Kristallform wurden die reziproken Achsen bestimmt und eine mehr oder weniger grobe Indizierung sowie Ausmessung der Kristallflächen vorgenommen. Die so erhaltene Kristallform konnte bei Bedarf mit dem Programm X-SHAPE [83] unter zu Hilfenahme der ψ -Scans verfeinert werden.

b) Messungen am Flächendetektor:

Hierfür stand ein Flächendetektorsystem IPDS der Firma Stoe mit MoK_α -Strahlung zur Verfügung. Die Steuerung des Gerätes sowie die Aufarbeitung der Daten bis zum hkl-File wurde durch einzelne Programme realisiert, die aus dem gesamten Programmpaket von Stoe stammen [41]. Zunächst wurden drei bis vier Orientierungsbilder in ϕ -Schritten von 90° aufgenommen und daraus die Streukraft des Kristalls abgeschätzt und schon meistens die Elementarzelle bestimmt. Dementsprechend wurde der zu messende ϕ -Bereich (proportional zum Indexbereich), der Plattenabstand (indirekt proportional zum 2θ -Bereich), die Schrittweite (abhängig von der Zellgröße) und die Meßzeit pro Schritt (abhängig von der Streukraft des Kristalls) eingestellt. Nach der Messung wurden mit dem Programm DISPLAY die Reflexdurchmesser mehrerer Reflexe in Pixeln ausgezählt und die Werte notiert. Dabei wurden die Reflexe in die vier 2θ -Bereiche eingeteilt, wie sie auch das Programm PROFILE benutzt. Mit letzterem wurde ein dynamisches 2θ -abhängiges Reflexprofil festgelegt, welches für die Datenreduktion mit dem Programm INTEGRATE verwendet wurde. Meistens führten die ausgemessenen Reflexdurchmesser zu besseren Ergebnissen als die vom Programm PROFILE vorgeschlagenen Werte.

Als zusätzlicher Integrationsparameter wurde mit dem Programm EMS die effektive Mosaikbreite bestimmt, dessen Wert manchmal erhöht wurde.

Nach der Integration wurden mit dem Programm SELECT 5000 Reflexe (falls vorhanden) ausgesucht und damit eine Verfeinerung der Gitterparameter mit dem Programm CELL

vorgenommen. Mit dem am Gerät befindlichen Mikroskop und dem Programm FACEIT wurde die Kristallform für eine numerische Absorptionskorrektur bestimmt.

D.4.2.2 Auswertung der Intensitätsdaten und Strukturlösung

Mit Hilfe des Programms XCAD4 [84] wurde für Messungen am CAD4 eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt, gegebenenfalls auch eine Untergrundkorrektur. Für P4-Messungen erfolgte die Datenreduktion durch den Menüpunkt REDUCE im Meßprogramm. Bei den IPDS-Messungen wurde dies, wie oben erwähnt, vom Programm INTEGRATE erledigt.

Anhand der Auslöschungsbedingungen und der E-Wert-Statistik wurde mit dem Programm XPREP [85] die Raumgruppe bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit verschiedenen Versionen des Programms SHELXS [86] oder dem Programm SIR92 [58].

Zur Verfeinerung des Strukturmodells wurden verschiedene Versionen des Programms SHELXL [87] benutzt. In allen Strukturen konnten die nicht-H-Atome mit anisotropen Auslenkungsfaktoren verfeinert werden. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mit isotropen Auslenkungsfaktoren. Der Abschluß der Strukturverfeinerung war erreicht, wenn die Zuverlässigkeitswerte (Tab. 58) minimal waren und die Bindungsabstände und -winkel sowie die Auslenkungsfaktoren sinnvolle Werte und bestmögliche Standardabweichungen hatten. Außerdem sollte die Restelektronendichte minimal sein und die Parameterveränderungen in den letzten Verfeinerungszyklen gegen 0 konvergieren.

Falls der Extinktionskoeffizient ϵ nicht gegen 0 konvergierte, wurde die Extinktion korrigiert. Bei allen Strukturen außer /S19/ wurde eine empirische oder numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Für eine empirische Absorptionskorrektur wurden mit Hilfe der ψ -Scandaten und die Angabe des Produktes $\mu \cdot r$ (Absorptionskoeffizient \cdot Kristallradius) die Intensitätsdaten im Programm XPREP [85] korrigiert. Die numerische Korrektur der Absorption erfolgte unter Angabe der Kristallform (hkl, Abstand) ebenfalls im Programm XPREP oder im Programm XRED [88].

Gegenüber der empirischen Absorptionskorrektur ist eine numerische genauer und liefert bessere Ergebnisse.

Die Tabellen für die Ergebnisse der Strukturbestimmungen (Atomkoordinaten, Bindungsabstände...) wurden mit dem Programm DOCU [89] erzeugt. Wasserstoffbrückenbindungen wurden mit dem Programm PLATON97 [90] ermittelt. Für die Darstellung der Strukturbilder fanden die Programme XPW [85], ORTEP-3 [91], und hauptsächlich DIAMOND-2 [92] Verwendung.

Tab. 58: Definition der Zuverlässigkeitswerte

konventioneller R-Wert:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

F_o = beobachteter Strukturfaktor

F_c = berechneter Strukturfaktor

gewichteter R-Wert:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP} = \text{Gewichtung}$$

$$P = \frac{1}{3} \max(F_o^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2 \quad a \quad \text{und} \quad b \quad \text{sind}$$

Parameter

Gütefaktor-Goodnes of Fit (GooF):

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

n = Zahl der Reflexe

p = Zahl der zu verfeinernden Parameter

Mittelungs-R-Wert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - F_{\text{omean}}^2|}{\sum F_o^2}$$

F_{omean}^2 = Mittelwert der beobachteten

Intensität

$$R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma(F_o^2)}{\sum F_o^2}$$

σ = Standardabweichung aus der Intensitätsmessung

D.5 Spektroskopische Untersuchungen

D.5.1 Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät IFS 88 der Firma Bruker bei RT im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} als KBr-Preßling und von 500 bis 100 cm^{-1} als Nujolverreibung zwischen PE-Platten aufgenommen. Für die Spektren der Nujolverreibungen von 4000 bis 400 cm^{-1} zwischen KBr-Platten diente ein FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet (Nicolet 510).

Bei den Intensitätsangaben der beobachteten Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet:

vs = sehr stark s = stark m = mäßig w = schwach vw = sehr schwach
b = breit vb = sehr breit sh = Schulter

Die Zuordnung der Banden erfolgte unter Zuhilfenahme von Vergleichswerten aus verschiedenen Literaturquellen. Allgemeine Angaben finden sich in [93] und [94], PO_4^-

Banden in $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, NaCrPO_4F [95], $\text{VO}(\text{H}_x\text{PO}_4)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 2$; $y = 0.5$ bis 4) [96], MgHPO_4 , und BaHPO_4 [97]. Das IR-Spektrum des Piperazins ist in [98] veröffentlicht, Verbindungen des Typs $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5\text{H}_2\text{O}$ in [99].

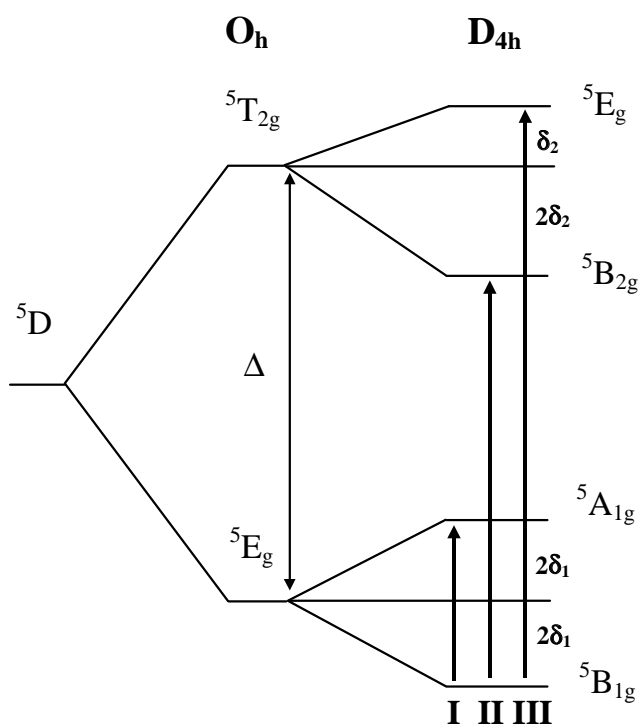
D.5.2 Ligandenfeldspektren

Die LF-Spektren wurden an Pulverproben mit einem UV/VIS/NIR-Spektralphotometer U-3410 der Firma Hitachi bei RT im Bereich von $5000\text{-}40000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Als Weißstandard diente BaSO_4 . Da eine direkte Absorptionsmessung (Durchstrahlung der Probe wie bei den IR-Spektren) an den Pulverproben nicht möglich ist, wird die Schwächung des reflektierten Lichtes (Remission) gemessen. Das reflektierte Licht setzt sich aus einem regulären (an der Oberfläche reflektierten) und einem diffusen Anteil zusammen. Beim diffusen Anteil der Reflexion dringt das Licht in tiefere Schichten ein, wird teilweise absorbiert und gelangt erst nach mehrfacher Streuung zurück zur Oberfläche. Somit muß der reguläre Anteil der Reflexion weitgehend zurückgedrängt werden um ein Remissionsspektrum zu erhalten, das bestmöglich mit dem Absorptionsspektrum der Substanz übereinstimmt. Dies erreicht man, indem das Pulver möglichst fein gemörsert wird. Bei vernachlässigbarer regulärer Reflexion gilt für die

Remission die Schuster-Kubelka-Munksche Funktion: $f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$

In den gemessenen LF-Spektren ist die logarithmierte Funktion $\log f(R)$ aufgetragen, die der Absorption entspricht.

Abb. 89: Termschema eines oktaedrischen d^4 -Systems mit tetragonaler Aufspaltung



Das d^4 -System des kugelsymmetrischen freien Mn^{3+} -Ions besitzt einen 5D -Grundzustand, in dem die 5 d-Orbitale entartet, d.h. energetisch gleichwertig sind. Durch die oktaedrische Koordination von Liganden spaltet der 5D -Grundzustand, aufgrund der Symmetrierniedrigung von Kugelsymmetrie nach O_h , in einen zweifach entarteten E_g -Term und einen dreifach entarteten T_{2g} -Term auf. Mit Fluorid als schwachem π -Donator ist die Ligandenfeldaufspaltung Δ nicht sehr groß. Der Energiegewinn durch Δ ist geringer als die Spinpaarungsenergie, so daß für $Mn(III)$ mit Fluoridliganden stets high-spin Komplexe gebildet werden. In Abb. 89 ist das Termschema für den Fall einer tetragonalen Streckung des $Mn(III)$ -Oktaeders wiedergegeben. Die Übergänge I ($^5B_{1g} \rightarrow ^5A_{1g}$), II ($^5B_{1g} \rightarrow ^5B_{2g}$), und III ($^5B_{1g} \rightarrow ^5E_g$) werden als Banden in den Ligandenfeldspektren im Bereich von ca. 8000 bis 25000 cm^{-1} beobachtet. Dem Schwerpunktsatz folgend lassen sich somit die Ligandenfeldparameter berechnen [3]:

$$2\delta_1 = 1/2 \cdot I \quad \delta_2 = 1/3 \cdot (III - II) \quad \Delta = E(B_{1g} \rightarrow E_g) - 2\delta_1 - \delta_2$$

Diese Werte sind bei den einzelnen Ligandenfeldspektren mit angegeben und werden zusammenfassend in Kap. B.2 diskutiert.

D.6 Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer [100] der Firma Quantum Design durchgeführt. C. Frommen und M. Mangold führten die Messungen unter Leitung von J. Pebler durch, der auch die Auswertungen vornahm. Die Pulverproben wurden in zylinderförmige kleine KLF-Tiegel (Polytetrafluorethylen) oder Gelatinekapseln eingewogen. Der Einkristall von /S10/ wurde nach Bestimmung der kristallographischen Achsen orientiert in Kunstharz (Araldit der Firma CIBA-GEIGY) eingegossen. Bei den Pulverproben, wie beim Einkristall diente ein Plastiktrinkröhrchen zur Aufnahme in das Magnetometer. Aus den Magnetisierungswerten konnte die molare Suszeptibilität χ_{mol} wie folgt berechnet werden:

$$\chi'_{mol} = \frac{(M - D_{PH}) \cdot m_{mol}}{m_E \cdot Z \cdot H} \quad \text{mit } M = \text{Magnetisierung (Meßwert)}, m_E = \text{Einwaage},$$

D_{PH} = diamagnetische Korrektur des Probenhalters, m_{mol} = Molmasse, H = Feldstärke, Z = Zahl der paramagnetischen Ionen pro Formeleinheit.

Diese Suszeptibilität wurde noch um die diamagnetischen Inkremente der Einzelionen korrigiert: $\chi_{mol} = \chi' - \chi_{dia}$.

E. Anhang

E.1 Tabellen zu den Strukturbestimmungen

Tab. 59: Daten zur Strukturbestimmung von $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

<i>Kristalldaten:</i>	/S1/ $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	/S2/ $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	/S3/ $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Habitus, Farbe	quaderförmig, braun	säulenförmig, weinrot	säulenförmig, braun
Summenformel	$\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{F}_4 \text{Mn N O}_2$	$\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{F Mn N O}_9 \text{P}_2$	$\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{F Mn N O}_{8.5} \text{P}_2$
Molmasse	$247.08 \text{ g mol}^{-1}$	$365.03 \text{ g mol}^{-1}$	$356.02 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/m (IT Nr. 12) $Z = 2$	$\text{P}\bar{1}$ (IT Nr. 2) $Z = 2$	$\text{P2}_1/\text{n}$ (IT Nr. 14) $Z = 8$
Gitterkonstanten	$a = 769.0(1) \text{ pm}$ $b = 715.4(1) \text{ pm}$ $\beta = 96.112(7)^\circ$ $c = 840.6(1) \text{ pm}$	$a = 737.4(1) \text{ pm}$ $\alpha = 83.658(8)^\circ$ $b = 862.8(1) \text{ pm}$ $\beta = 77.833(9)^\circ$ $c = 1032.9(1) \text{ pm}$ $\gamma = 68.544(8)^\circ$	$a = 729.5(1) \text{ pm}$ $b = 1705.2(2) \text{ pm}$ $\beta = 100.780(10)^\circ$ $c = 1851.2(3) \text{ pm}$
Zellvolumen / F(000)	$459.9(1) \text{ \AA}^3 / 248 \text{ e}^-/\text{Zelle}$	$597.5(1) \text{ \AA}^3 / 368 \text{ e}^-/\text{Zelle}$	$2262.3(5) \text{ \AA}^3 / 1432 \text{ e}^-/\text{Zelle}$
Röntgendichte (berechnet) d_c	$1.784 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.029 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.091 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Abmessungen	$0.25 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}$	$0.25 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}$	$0.38 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}$
Absorptionskoeffizient μ	1.468 mm^{-1}	1.429 mm^{-1}	1.503 mm^{-1}
<i>Datensammlung:</i>			
Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4	Siemens P4	Enraf Nonius CAD4
Strahlung / Meßtemperatur	MoK_α (71.069 pm) / 293(2) K	MoK_α (71.073 pm) / 293(2) K	MoK_α (71.073 pm) / 203 (2) K
Gemessener θ -Bereich	3.90 bis 29.95°	3.02 bis 27.50°	2.54 bis 29.97°
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $-11 \leq l \leq 11$	$-8 \leq h \leq 9$, $-10 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 13$	$-10 \leq h \leq 0$, $-23 \leq k \leq 0$, $-25 \leq l \leq 26$
Scanwinkel /-breite /-modus	$(1.0 + 0.35 \tan \theta)^\circ$ / ω -scans	ω -scans	$(0.96 + 0.43 \tan \theta)^\circ$ / ω -scans
max. Meßzeit pro Reflex	45 s		30 s
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS	Siemens XSCANS	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CELDIM (CAD4 EXPRESS)	Siemens XSCANS	CELDIM (CAD4 EXPRESS)
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1993)	Siemens SHELXTL	XCAD4 (Harms, 1993)

<i>Auswertung:</i>	/S1/ pyH[MnF₄(H₂O)₂]	/S2/ pyHMn(H₂PO₄)F(HPO₄)·H₂O	/S3/ pyHMn(H₂PO₄)F(HPO₄)·½H₂O
Lösungsweg	Direkte Methoden	Patterson-Methoden	Patterson-Methode
Verfeinerungsmethode	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²
Anzahl gemessener Reflexe	2680	5434	7042
davon symmetrieunabhängige	724 (R _{int} = 0.0318)	2750 (R _{int} = 0.0253)	6574 (R _{int} = 0.0131)
davon beobachtete (I > 2σ(I))	723	2574	5259
verwendete Reflexe	724	2750	6574
Extinktionskorrektur	Extinktionskoeffizient ε = 0.182(9)	Extinktionskoeffizient ε = 0.042(3)	-
Absorptionskorrektur	empirisch ψ-scans (T _{min} 0.7105 T _{max} 0.8099)	empirisch ψ-scans (T _{min} 0.7165 T _{max} 0.7632)	empirisch ψ-scans (T _{min} 0.5989 T _{max} 0.7531)
Restelektronendichte	+0.214 und -0.222 e ⁻ /Å ³	+0.606 und -0.281 e ⁻ /Å ³	+0.658 und -0.467 e ⁻ /Å ³
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Daten / Restraints / Parameter	724 / 2 / 58	2750 / 4 / 220	6574 / 6 / 430
Gewichtungsschema	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0311 P) ² + 0.1011 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0277 P) ² + 0.4199 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0345 P) ² + 1.7228 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3
Goodness-of-fit an F ²	1.119	1.081	1.054
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0183 wR ₂ = 0.0521	R ₁ = 0.0246 wR ₂ = 0.0692	R ₁ = 0.0332 wR ₂ = 0.0729
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0183 wR ₂ = 0.0521	R ₁ = 0.0262 wR ₂ = 0.0699	R ₁ = 0.0483 wR ₂ = 0.0787

Tab. 60: Daten zur Strukturbestimmung von $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$

<i>Kristalldaten:</i>	/S4/ $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		/S5/ $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		/S6/ $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$	
Habitus, Farbe	unregelmäßig, braun		plättchenförmig, braun		unregelmäßig, braun	
Summenformel	$\text{C}_4 \text{H}_{24} \text{F}_8 \text{Mn}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$		$\text{C}_4 \text{H}_{16} \text{F}_5 \text{Mn} \text{N}_2 \text{O}_2$		$\text{C}_8 \text{H}_{27} \text{F}_{10} \text{Mn} \text{N}_4$	
Molmasse	$458.13 \text{ g mol}^{-1}$		$274.13 \text{ g mol}^{-1}$		$424.28 \text{ g mol}^{-1}$	
Kristallsystem	triklin		triklin		tetragonal	
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (IT Nr. 2)	Z = 1	$P \bar{1}$ (IT Nr. 2)	Z = 2	$P4_32_12$ (IT Nr. 96)	Z = 4
Gitterkonstanten	a = 640.5(1) pm	$\alpha = 89.825(9)^\circ$	a = 625.5(1) pm	$\alpha = 70.065(14)^\circ$	a = 895.5(1) pm	
	b = 764.6(1) pm	$\beta = 77.941(9)^\circ$	b = 762.7(1) pm	$\beta = 85.465(11)^\circ$	c = 1993.9(1) pm	
	c = 835.4(1) pm	$\gamma = 78.980(9)^\circ$	c = 1102.2(2) pm	$\gamma = 81.321(13)^\circ$		
Zellvolumen / F(000)	$392.4(1) \text{ \AA}^3 / 232 \text{ e}^-/\text{Zelle}$		$488.4(1) \text{ \AA}^3 / 280 \text{ e}^-/\text{Zelle}$		$1599.0(1) \text{ \AA}^3 / 872 \text{ e}^-/\text{Zelle}$	
Röntgendichte (berechnet) d _c	1.939 g cm^{-3}		1.864 g cm^{-3}		1.762 g cm^{-3}	
Abmessungen	0.20 x 0.15 x 0.10 mm		0.35 x 0.30 x 0.12 mm		0.25 x 0.23 x 0.20 mm	
Absorptionskoeffizient μ	1.719 mm^{-1}		1.408 mm^{-1}		0.931 mm^{-1}	
<i>Datensammlung:</i>						
Diffraktometertyp	Stoe IPDS		Siemens P4		Stoe IPDS	
Strahlung / Meßtemperatur	MoK_α (71.073 pm) / 190.0 (2) K		MoK_α (71.073 pm) / 223(2) K		MoK_α (71.073 pm) / 293(2) K	
Gemessener θ-Bereich	2.72 bis 30.28 °		1.97 bis 30.01 °		3.06 bis 30.29 °	
Indexbereich	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -11<=l<=11		-8<=h<=6, -9<=k<=10, -15<=l<=15		-10<=h<=11, -12<=k<=12, -28<=l<=27	
Belichtungszeit / Detektordistanz	1.0 min / 50 mm		Scanmodus: ω-scans		1.2 min / 50 mm	
φ-Bereich / -Intervall / Modus	0-250.5° / 1.5° / Rotation				0-200° / 1° / Rotation	
Meßsoftware	Stoe Expose		Siemens XSCANS		Stoe Expose	
Zellverfeinerung	Stoe Cell		Siemens XSCANS		Stoe Cell	
Datenreduktion	Stoe Integrate		Siemens SHELXTL		Stoe Integrate	

<i>Auswertung:</i>	/S4/ pipzH₂[MnF₄(H₂O)₂]₂·2H₂O	/S5/ pipzH₂[MnF₅(H₂O)]·H₂O	/S6/ (pipzH₂)₂[MnF₆](HF₂)·2HF
Lösungsweg	Direkte Methoden	Patterson-Methode	Patterson-Methode
Verfeinerungsmethode	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²
Anzahl gemessener Reflexe	5831	4730	18857
davon symmetrieunabhängige	2141 (R _{int} = 0.0320)	2811 (R _{int} = 0.1081)	2383 (R _{int} = 0.0366)
davon beobachtete (I > 2σ(I))	1733	2419	2157
verwendete Reflexe	2141	2811	2383
Extinktionskorrektur	Extinktionskoeffizient ε = 0.098(5)	Extinktionskoeffizient ε = 0.081(5)	-
Absorptionskorrektur	numerisch (T _{min} 0.7249 T _{max} 0.8469)	numerisch (T _{min} 0.6643 T _{max} 0.7885)	numerisch (T _{min} 0.8444 T _{max} 0.9015)
Restelektronendichte	+0.540 und -0.463 e ⁻ /Å ³	+0.705 und -0.966 e ⁻ /Å ³	+0.297 und -0.313 e ⁻ /Å ³
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Daten / Restraints / Parameter	2141 / 0 / 152	2811 / 0 / 192	2383 / 0 / 159
Gewichtungsschema	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0318 P) ² + 0.0000 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0237 P) ² + 0.4483 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0388 P) ² + 0.0000 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3
Goodness-of-fit an F ²	0.968	1.070	1.001 Flack-Parameter: 0.021(14)
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0225 wR ₂ = 0.0494	R ₁ = 0.0429 wR ₂ = 0.1021	R ₁ = 0.0231 wR ₂ = 0.0537
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0320 wR ₂ = 0.0519	R ₁ = 0.0497 wR ₂ = 0.1099	R ₁ = 0.0281 wR ₂ = 0.0552

Tab. 61: Daten zur Strukturbestimmung von $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$ und $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$

<i>Kristalldaten:</i>	/S7/ $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	/S8/ $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2)$	/S9/ $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$
Habitus, Farbe	unregelmäßig, weinrot	unregelmäßig, braun	unregelmäßig dunkelbraun
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{F}_{18}\text{Mn}_4\text{N}_6\text{O}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{27}\text{F}_{14}\text{Mn}_3\text{N}_4\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_8\text{Mn}_2\text{N}_2$
Molmasse	862.21 g mol ⁻¹	626.16 g mol ⁻¹	350.02 g mol ⁻¹
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	Pnma (IT Nr. 62) Z = 4	P $\bar{1}$ (IT Nr. 2) Z = 2	P2 ₁ /n (IT Nr. 14) Z = 8
Gitterkonstanten	a = 2050.8(2) pm b = 1253.0(1) pm c = 1096.0(1) pm	a = 901.6(1) pm $\alpha = 70.024(6)^\circ$ b = 913.1(1) pm $\beta = 75.229(6)^\circ$ c = 1308.9(1) pm $\gamma = 78.887(6)^\circ$	a = 1327.5(1) pm b = 1040.0(1) pm $\beta = 112.337(8)^\circ$ c = 1492.8(1) pm
Zellvolumen / F(000)	2816.4(3) Å ³ / 1728 e ⁻ /Zelle	972.6(1) Å ³ / 624 e ⁻ /Zelle	1906.4(3) Å ³ / 1376 e ⁻ /Zelle
Röntgendichte (berechnet) d _c	2.034 g cm ⁻³	2.138 g cm ⁻³	2.439 g cm ⁻³
Abmessungen	0.30 x 0.25 x 0.20 mm	0.28 x 0.25 x 0.20 mm	0.30 x 0.15 x 0.15 mm
Absorptionskoeffizient μ	1.896 mm ⁻¹	2.057 mm ⁻¹	2.746 mm ⁻¹
<i>Datensammlung:</i>			
Diffraktometertyp	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung / Meßtemperatur	MoK α (71.073 pm) / 293(2) K	MoK α (71.073 pm) / 293(2) K	MoK α (71.073 pm) / 190 (2) K
Gemessener θ -Bereich	3.17 bis 30.30°	2.60 bis 30.30 °	2.63 bis 30.39°
Indexbereich	-29<= h <=29, -17<= k <=17, -13<= l <=15	-12<= h <=12, -12<= k <=12, -18<= l <=18	-18<= h <=18, -14<= k <=14, -19<= l <=21
Belichtungszeit / Detektordistanz	3.0 min / 50 mm	0.8 min / 50 mm	3 min / 50 mm
ϕ -Bereich / -Intervall / Modus	0-200° / 1° / Rotation	0-250° / 1° / Rotation	0-199.5° / 1.5° / Rotation
Meßsoftware	Stoe Expose	Stoe Expose	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell	Stoe Cell	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate	Stoe Integrate	Stoe Integrate

<i>Auswertung:</i>	/S7/ (pipzH₂)₃[Mn₄F₁₈(H₂O)]·H₂O	/S8/ (pipzH₂)₂Mn₃F₁₂(H₂O)(HF₂)	/S9/ pipzH₂Mn₂F₈
Lösungsweg	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²
Anzahl gemessener Reflexe	25579	14394	21902
davon symmetrieunabhängige	4383 (R _{int} = 0.0541)	5279 (R _{int} = 0.0421)	5320 (R _{int} = 0.0608)
davon beobachtete (I > 2σ(I))	2894	3239	2484
verwendete Reflexe	4383	5279	5320
Extinktionskorrektur	Extinktionskoeffizient ε = 0.00034(15)	-	-
Absorptionskorrektur	numerisch (T _{min} 0.6701 T _{max} 0.8103)	numerisch (T _{min} 0.5967 T _{max} 0.6838)	numerisch (T _{min} 0.6405 T _{max} 0.7178)
Restelektronendichte	+0.507 und -0.511 e ⁻ /Å ³	+0.418 und -0.298 e ⁻ /Å ³	+0.509 und -0.342 e ⁻ /Å ³
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Daten / Restraints / Parameter	4383 / 2 / 298	5279 / 0 / 382	5320 / 24 / 301
Gewichtungsschema	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0328 P) ² + 0.0000 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0275 P) ² + 0.0000 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0229 P) ² + 0.0000 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3
Goodness-of-fit an F ²	0.861	0.862	0.760
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0290 wR ₂ = 0.0568	R ₁ = 0.0258 wR ₂ = 0.0528	R ₁ = 0.0265 wR ₂ = 0.0452
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0578 wR ₂ = 0.0633	R ₁ = 0.0530 wR ₂ = 0.0580	R ₁ = 0.0837 wR ₂ = 0.0531

Tab. 62: Daten zur Strukturbestimmung von pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 1, pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 2 und pipzH₂Mn(H₂O)F₂(HPO₄)(H₂PO₄)

<i>Kristalldaten:</i>	/S10/ pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 1	/S11/ pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 2	/S12/ pipzH₂Mn(H₂O)F₂(HPO₄)(H₂PO₄)
Habitus, Farbe	quaderförmig, rotbraun	unregelmäßig, rot	säulenförmig, violett
Summenformel	C ₄ H ₁₄ F ₄ Mn N ₂ O ₄ P	C ₄ H ₁₄ F ₄ Mn N ₂ O ₄ P	C ₄ H ₁₇ F ₂ Mn N ₂ O ₉ P ₂
Molmasse	316.08 g mol ⁻¹	316.08 g mol ⁻¹	392.08 g mol ⁻¹
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (IT Nr. 14) Z = 4	P2 ₁ /c (IT Nr. 14) Z = 4	P $\bar{1}$ (IT Nr. 2) Z = 2
Gitterkonstanten	a = 674.9(1) pm b = 1203.9(1) pm β = 94.420(4) ° c = 1250.1(1) pm	a = 665.1(1) pm b = 1279.9(2) pm β = 110.312(5) ° c = 1282.5(1) pm	a = 622.97(4) pm α = 98.343(6) ° b = 923.46(6) pm β = 100.747(7) ° c = 1183.62(7) pm γ = 107.642(5) °
Zellvolumen / F(000)	1012.8(1) Å ³ / 640 e ⁻ /Zelle	1023.9(2) Å ³ / 640 e ⁻ /Zelle	622.56(7) Å ³ / 400 e ⁻ /Zelle
Röntgendichte (berechnet) d _c	2.073 g cm ⁻³	2.051 g cm ⁻³	2.092 g cm ⁻³
Abmessungen	0.30 x 0.25 x 0.25 mm	0.40 x 0.20 x 0.20 mm	0.25 x 0.25 x 0.12 mm
Absorptionskoeffizient μ	1.525 mm ⁻¹	1.508 mm ⁻¹	1.391 mm ⁻¹
<i>Datensammlung:</i>			
Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4	Siemens P4	Enraf Nonius CAD4
Strahlung / Meßtemperatur	MoK _α (71.069 pm) / 203 (2) K	MoK _α (71.073 pm) / 298(2) K	MoK _α (71.069 pm) / 293(2) K
Gemessener θ-Bereich	3.03 bis 29.96 °	2.32 bis 25.03 °	2.65 bis 29.95 °
Indexbereich	-9<=h<=0, 0<=k<=16, -17<=l<=17	-7<=h<=1, -1<=k<=15, -14<=l<=15	0<=h<=8, -12<=k<=12, -16<=l<=16
Scanwinkel /-breite /-modus	(1.00 + 0.34 tan θ)° / ω-scans	ω-scans	(1.00 + 0.35 tan θ)° / ω-scans
max. Meßzeit pro Reflex	30 s		30 s
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS	Siemens XSCANS	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CELDIM (CAD4 EXPRESS)	Siemens XSCANS	CELDIM (CAD4 EXPRESS)
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1993)	Siemens SHELXTL	XCAD4 (Harms, 1993)

<i>Auswertung:</i>	/S10/ pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 1	/S11/ pipzH₂Mn(H₂PO₄)F₄-Typ 2	/S12/ pipzH₂Mn(H₂O)F₂(HPO₄)(H₂PO₄)
Lösungsweg	Patterson-Methode	Patterson-Methode	Patterson-Methode
Verfeinerungsmethode	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²
Anzahl gemessener Reflexe	3173	2185	3924
davon symmetrieunabhängige	2951 (R _{int} = 0.0092)	1606 (R _{int} = 0.0466)	3613 (R _{int} = 0.0107)
davon beobachtete (I > 2σ(I))	2647	1450	3061
verwendete Reflexe	2951	1606	3613
Extinktionskorrektur	Extinktionskoeffizient ε = 0.0021(4)	Extinktionskoeffizient ε = 0.0005(12)	Extinktionskoeffizient ε = 0.0072(15)
Absorptionskorrektur	empirisch ψ-scans (T _{min} 0.736 T _{max} 0.765)	numerisch (T _{min} 0.5838 T _{max} 0.7524)	empirisch ψ-scans (T _{min} 0.7224 T _{max} 0.8508)
Restelektronendichte	+0.398 und -0.251 e ⁻ /Å ³	+0.464 und -0.624 e ⁻ /Å ³	+0.540 und -0.470 e ⁻ /Å ³
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Daten / Restraints / Parameter	2951 / 0 / 202	1606 / 2 / 168	3613 / 0 / 250
Gewichtungsschema	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0247P) ² + 0.6061 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0581 P) ² + 0.9108 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0379 P) ² + 0.2568 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3
Goodness-of-fit an F ²	1.098	1.071	1.064
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0231 wR ₂ = 0.0565	R ₁ = 0.0372 wR ₂ = 0.0982	R ₁ = 0.0289 wR ₂ = 0.0667
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0284 wR ₂ = 0.0594	R ₁ = 0.0419 wR ₂ = 0.1016	R ₁ = 0.0393 wR ₂ = 0.0712

Tab. 63: Daten zur Strukturbestimmung von 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O, 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F und (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈]

<i>Kristalldaten:</i>	/S13/ 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O	/S14/ 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F	/S15/ (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈]
Habitus, Farbe	tafelförmig, braun	plättchenförmig, rot	sargdeckelförmig, braungrün
Summenformel	C ₁₀ H ₁₂ F ₂ Mn N ₂ O ₅ P	C ₁₀ H ₁₂ F Mn N ₂ O ₈ P ₂	C ₆ H ₁₆ F ₄ Mn N ₂ O ₄ P
Molmasse	364.13 g mol ⁻¹	424.10 g mol ⁻¹	342.12 g mol ⁻¹
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (IT Nr. 14) Z = 4	P $\bar{1}$ (IT Nr. 2) Z = 2	P2 ₁ /n (IT Nr. 14) Z = 4
Gitterkonstanten	a = 678.8(1) pm b = 1091.5(1) pm β = 100.142(4)° c = 1781.0(1) pm	a = 667.5(1) pm α = 107.595(9)° b = 1071.5(1) pm β = 90.994(9)° c = 1101.3(1) pm γ = 95.784(8)°	a = 934.5(1) pm b = 1252.1(1) pm β = 94.392(8)° c = 975.9(1) pm
Zellvolumen / F(000)	1299.0(1) Å ³ / 736 e ⁻ /Zelle	746.1(2) Å ³ / 428 e ⁻ /Zelle	1138.5(1) Å ³ / 696 e ⁻ /Zelle
Röntgendichte (berechnet) d _c	1.862 g cm ⁻³	1.888 g cm ⁻³	1.996 g cm ⁻³
Abmessungen	0.34 x 0.23 x 0.15 mm	0.40 x 0.3 x 0.12 mm	0.30 x 0.25 x 0.20 mm
Absorptionskoeffizient μ	1.188 mm ⁻¹	1.156 mm ⁻¹	1.365 mm ⁻¹
<i>Datensammlung:</i>			
Diffraktometertyp	Stoe IPDS	Siemens P4	Enraf Nonius CAD4
Strahlung / Meßtemperatur	MoK _α (71.073 pm) / 293(2) K	MoK _α (71.073 pm) / 223(2) K	MoK _α (71.069 pm) / 203(2) K
Gemessener θ-Bereich	3.73 bis 30.40 °	1.94 bis 27.49 °	2.65 bis 29.94 °
Indexbereich	-8<=h<=8, -15<=k<=15, -25<=l<=25	-8<=h<=1, -13<=k<=13, -14<=l<=12	-13<=h<=13, -17<=k<=0, 0<=l<=13
Belichtungszeit / Detektordistanz	1 min / 50 mm		(0.90 + 0.34 tan θ)° / ω-scans
φ-Bereich / -Intervall / Modus	0-250.4° / 0.8° / Rotation	Scanmodus: ω-scans	30 s
Meßsoftware	Stoe Expose	Siemens XSCANS	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	Stoe Cell	Siemens XSCANS	CELDIM (CAD4 EXPRESS)
Datenreduktion	Stoe Integrate	Siemens XSCANS	XCAD4 (Harms, 1993)

<i>Auswertung:</i>	/S13/ 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O		/S14/ 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F		/S15/ (DABCOH₂)₂[Mn₂(H₂PO₄)₂F₈]	
Lösungsweg	Direkte Methoden		Patterson-Methode		Direkte Methoden	
Verfeinerungsmethode	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²		Verfeinerung mit voller Matrix an F ²		Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	
Anzahl gemessener Reflexe	8747		3819		3470	
davon symmetrieunabhängige	8747		3088 (R _{int} = 0.0190)		3300 (R _{int} = 0.0185)	
davon beobachtete (I > 2σ(I))	6771		2907		2979	
verwendete Reflexe	8747		3088		3300	
Extinktionskorrektur	-		Extinktionskoeffizient ε = 0.0012(8)		Extinktionskoeffizient ε = 0.0008(5)	
Absorptionskorrektur	numerisch (T _{min} 0.74846 T _{max} 0.84245)		numerisch (T _{min} 0.6492 T _{max} 0.8751)		empirisch ψ-scans (T _{min} 0.8095 T _{max} 0.9143)	
Restelektronendichte	+0.266 und -0.267 e ⁻ /Å ³		+ 0.352 und -0.336 e ⁻ /Å ³		+0.520 und -0.553 e ⁻ /Å ³	
Benutzte Programme	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990)		SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)		SHELXS-96 (Sheldrick, 1990)	
	SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)		SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)		SHELXL-96 (Sheldrick, 1996)	
Daten / Restraints / Parameter	8747 / 1 / 207		3088 / 0 / 266		3300 / 0 / 204	
Gewichtungsschema	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0509 P) ² + 0.8516 P]		w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0323 P) ² + 0.5154P P]		w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0340 P) ² + 1.0315 P]	
	mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3		mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3		mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	
Goodness-of-fit an F ²	1.058		1.041		1.060	
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0418	wR ₂ = 0.1050	R ₁ = 0.0252	wR ₂ = 0.0691	R ₁ = 0.0280	wR ₂ = 0.0718
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0587	wR ₂ = 0.1123	R ₁ = 0.0271	wR ₂ = 0.0705	R ₁ = 0.0329	wR ₂ = 0.0748

Tab. 64: Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ bei 150 K und $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ bei 295 K

<i>Kristalldaten:</i>	/S16/ $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	/S17/ $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 150 K	/S17a/ $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 295 K
Habitus, Farbe	plättchenförmig, rot	elliptisch, weinrot	elliptisch, weinrot
Summenformel	$\text{H}_2 \text{F}_5 \text{Mn Na}_2 \text{O}$	$\text{H}_6 \text{F}_{13} \text{Mn}_5 \text{Na}_7 \text{O}_{15} \text{P}_3$	$\text{H}_6 \text{F}_{13} \text{Mn}_5 \text{Na}_7 \text{O}_{15} \text{P}_3$
Molmasse	$213.94 \text{ g mol}^{-1}$	$1021.59 \text{ g mol}^{-1}$	$1021.59 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{m}$ (IT Nr. 11) $Z = 2$	$\text{P}\bar{3}\text{c}1$ (IT Nr. 165) $Z = 4$	$\text{P}\bar{3}\text{c}1$ (IT Nr. 165) $Z = 4$
Gitterkonstanten	$a = 540.7(1) \text{ pm}$ $b = 773.3(1) \text{ pm}$ $\beta = 95.977(11)^\circ$ $c = 596.2(1) \text{ pm}$	$a = 1052.5(1) \text{ pm}$ $c = 2304.2(1) \text{ pm}$	$a = 1055.0(1) \text{ pm}$ $c = 2314.0(1) \text{ pm}$
Zellvolumen / F(000)	$247.9(1) \text{ \AA}^3 / 204 \text{ e}^-/\text{Zelle}$	$2210.6(2) \text{ \AA}^3 / 1960 \text{ e}^-/\text{Zelle}$	$2230.6(2) \text{ \AA}^3 / 1960 \text{ e}^-/\text{Zelle}$
Röntgendichte (berechnet) d_c	2.866 g cm^{-3}	3.069 g cm^{-3}	3.042 g cm^{-3}
Abmessungen	$0.30 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}$	$0.42 \times 0.25 \times 0.12 \text{ mm}$	$0.42 \times 0.25 \times 0.12 \text{ mm}$
Absorptionskoeffizient μ	2.858 mm^{-1}	3.312 mm^{-1}	3.282 mm^{-1}
<i>Datensammlung:</i>			
Diffraktometertyp	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung / Meßtemperatur	MoK_α (71.073 pm) / 190(2) K	MoK_α (71.073 pm) / 150(2) K	MoK_α (71.073 pm) / 295(2) K
Gemessener θ -Bereich	4.33 bis 28.00°	2.85 bis 29.35°	2.84 bis 29.42°
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 10$, $-7 \leq l \leq 7$	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-30 \leq l \leq 30$	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-30 \leq l \leq 30$
Belichtungszeit / Detektordistanz	0.8 min / 60 mm	1.5 min / 54 mm	1.5 min / 54 mm
ϕ -Bereich / -Intervall / Modus	$0-240^\circ / 1.5^\circ / \text{Oszillation}$	$0-200^\circ / 1^\circ / \text{Rotation}$	$0-200^\circ / 1^\circ / \text{Rotation}$
Meßsoftware	Stoe Expose	Stoe Expose	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell	Stoe Cell	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate	Stoe Integrate	Stoe Integrate

<i>Auswertung:</i>	/S16/ Na₂MnF₅·H₂O		/S17/ Na₇[Mn₅F₁₃(PO₄)₃(H₂O)₃] 150 K		/S17a/ Na₇[Mn₅F₁₃(PO₄)₃(H₂O)₃] 295 K	
Lösungsweg	Patterson-Methode		Direkte Methoden		Direkte Methoden	
Verfeinerungsmethode	Verfeinerung mit voller Matrix an F ²		Verfeinerung mit voller Matrix an F ²		Verfeinerung mit voller Matrix an F ²	
Anzahl gemessener Reflexe	2806		17111		24385	
davon symmetrieunabhängige	627 (R _{int} = 0.0323)		1998 (R _{int} = 0.0515)		2018 (R _{int} = 0.0537)	
davon beobachtete (I > 2σ(I))	599		1808		1804	
verwendete Reflexe	627		1998		2018	
Extinktionskorrektur	Extinktionskoeffizient ε = 0.016(7)		-		-	
Absorptionskorrektur	numerisch (T _{min} 0.4809 T _{max} 0.7631)		numerisch (T _{min} 0.4673 T _{max} 0.7357)		numerisch (T _{min} 0.4716 T _{max} 0.7449)	
Restelektronendichte	+0.262 und -0.327 e ⁻ /Å ³		+0.509 und -0.621 e ⁻ /Å ³		+0.455 und -0.626 e ⁻ /Å ³	
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)		SIR 92 (Giacovazzo, 1992)		SIR 92 (Giacovazzo, 1992)	
	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)		SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)		SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	627 / 0 / 54		1998 / 3 / 140		2018 / 3 / 140	
Gewichtungsschema	w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0277 P) ² + 0.0829 P]		w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0447 P) ² + 0.0000 P]		w = 1 / [σ ² ·F _o ² + (0.0452 P) ² + 0.0000 P]	
	mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3		mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3		mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3	
Goodness-of-fit an F ²	1.144		1.044		1.040	
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0170	wR ₂ = 0.0470	R ₁ = 0.0236	wR ₂ = 0.0633	R ₁ = 0.0225	wR ₂ = 0.0628
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0183	wR ₂ = 0.0476	R ₁ = 0.0277	wR ₂ = 0.0651	R ₁ = 0.0274	wR ₂ = 0.0651

Tab. 65: Daten zur Strukturbestimmung von $K_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$, $K_2Fe(H_2PO_4)F_2(HPO_4)$ und $Na_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$

<i>Kristalldaten:</i>	<i>/S18/ $K_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$</i>	<i>/S19/ $K_2[Fe(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$</i>	<i>/S20/ $Na_2[Mn(H_2PO_4)F_2(HPO_4)]$</i>
Habitus, Farbe	rautenförmig , violett	quaderförmig, farblos	unregelmäßig , rosarot
Summenformel	$H_3 F_2 K_2 Mn O_8 P_2$	$H_3 F_2 Fe K_2 O_8 P_2$	$H_3 F_2 Mn Na_2 O_8 P_2$
Molmasse	$364.10 \text{ g mol}^{-1}$	$365.01 \text{ g mol}^{-1}$	$331.88 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (IT Nr. 2) $Z=2$	$P2_1/c$ (IT Nr. 14) $Z=2$	$P2_1/c$ (IT Nr. 14) $Z=2$
Gitterkonstanten	$a = 482.8(1) \text{ pm}$ $b = 830.2(1) \text{ pm}$ $c = 1077.3(1) \text{ pm}$	$a = 480.5(1) \text{ pm}$ $b = 832.5(1) \text{ pm}$ $c = 1084.3(1) \text{ pm}$	$a = 470.5(1) \text{ pm}$ $b = 812.9(2) \text{ pm}$ $c = 1006.8(2) \text{ pm}$
	$\alpha = 89.574(5)^\circ$ $\beta = 87.561(5)^\circ$ $\gamma = 87.634(5)^\circ$	$\beta = 92.898(8)^\circ$	$\beta = 90.297(5)^\circ$
Zellvolumen / F(000)	$431.1(1) \text{ \AA}^3 / 356 \text{ e}^-/\text{Zelle}$	$433.2(1) \text{ \AA}^3 / 358 \text{ e}^-/\text{Zelle}$	$385.1(2) \text{ \AA}^3 / 356 \text{ e}^-/\text{Zelle}$
Röntgendichte (berechnet) d_c	$2.805 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.798 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.862 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Abmessungen	$0.24 \times 0.24 \times 0.12 \text{ mm}$	$0.30 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$	$0.12 \times 0.9 \times 0.06 \text{ mm}$
Absorptionskoeffizient μ	2.925 mm^{-1}	3.128 mm^{-1}	2.304 mm^{-1}
<i>Datensammlung:</i>			
Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4
Strahlung / Meßtemperatur	MoK_α (71.073 pm) / 293(2) K	MoK_α (71.073 pm) / 293(2) K	MoK_α (71.073 pm) / 293(2) K
Gemessener θ -Bereich	2.46 bis 30.41°	3.09 bis 30.37°	3.22 bis 30.44°
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 0, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$	$0 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$	$-6 \leq h \leq 0, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$
Scanwinkel /-breite /-modus	$(0.75 + 0.39 \tan \theta)^\circ / \omega$ -scans	$(1.05 + 0.54 \tan \theta)^\circ / \omega$ -scans	$(0.75 + 0.39 \tan \theta)^\circ / \omega$ -scans
max. Meßzeit pro Reflex	30 s	30 s	30 s
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS	CAD4 EXPRESS	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CELDIM (CAD4 EXPRESS)	CELDIM (CAD4 EXPRESS)	CELDIM (CAD4 EXPRESS)
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1993)	XCAD4 (Harms, 1993)	XCAD4 (Harms, 1993)

Auswertung:	/S18/ $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$	/S19/ $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$	/S20/ $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$
Lösungsweg	Patterson-Methode	Patterson-Methoden	Patterson-Methode
Verfeinerungsmethode	Verfeinerung mit voller Matrix an F^2	Verfeinerung mit voller Matrix an F^2	Verfeinerung mit voller Matrix an F^2
Anzahl gemessener Reflexe	2893	1441	1297
davon symmetrieunabhängige	2609 ($R_{\text{int}} = 0.0110$)	1304 ($R_{\text{int}} = 0.0256$)	1171 ($R_{\text{int}} = 0.0349$)
davon beobachtete ($I > 2\sigma(I)$)	2289	1211	905
verwendete Reflexe	2609	1304	1171
Extinktionskorrektur	Extinktionskoeffizient $\epsilon = 0.0231(16)$	Extinktionskoeffizient $\epsilon = 0.003(3)$	Extinktionskoeffizient $\epsilon = 0.018(4)$
Absorptionskorrektur	empirisch ψ -scans ($T_{\text{min}} 0.542$ $T_{\text{max}} 0.607$)	-	empirisch ψ -scans ($T_{\text{min}} 0.631$ $T_{\text{max}} 0.842$)
Restelektronendichte	+0.359 und -0.370 $\text{e}^-/\text{\AA}^3$	+0.5085 und -0.4538 $\text{e}^-/\text{\AA}^3$	+0.540 und -0.559 $\text{e}^-/\text{\AA}^3$
Benutzte Programme	SHELXTL-PLUS (Sheldrick, 1990) SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXTL-PLUS (Sheldrick, 1990) SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)
Daten / Restraints / Parameter	2609 / 0 / 156	1304 / 2 / 79	1171 / 0 / 79
Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2 \cdot F_o^2 + (0.0271 P)^2 + 0.1545 P]$ mit $P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$	$w = 1 / [\sigma^2 \cdot F_o^2 + (0.0446 P)^2 + 0.4106 P]$ mit $P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$	$w = 1 / [\sigma^2 \cdot F_o^2 + (0.0392 P)^2 + 0.1584 P]$ mit $P = (F_o^2 + F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit an F^2	1.089	1.148	1.083
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0189$ $wR_2 = 0.0515$	$R_1 = 0.0244$ $wR_2 = 0.0767$	$R_1 = 0.0270$ $wR_2 = 0.0679$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0258$ $wR_2 = 0.0538$	$R_1 = 0.0270$ $wR_2 = 0.0782$	$R_1 = 0.0554$ $wR_2 = 0.0792$

E. 2 Tabellen der Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren

Tab. 66: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pyH}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ /S1/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.02752(13)	0.0273(2)	0.0190(2)	0.0355(2)	0.000	-0.0002(1)	0.000
F1	8j *	0.09810(13)	0.18114(14)	0.13599(11)	0.0477(3)	0.0542(5)	0.0371(4)	0.0516(5)	-0.0127(4)	0.0048(4)	-0.0135(4)
O1	4i *	-0.2377(2)	0.0000	0.1324(2)	0.0438(4)	0.0386(7)	0.0311(7)	0.063(1)	0.000	0.0122(7)	0.000
F2	4g **	0.0000	-0.2592(6)	0.0000	0.0521(15)	0.032(2)	0.020(2)	0.104(4)	0.000	0.005(2)	0.000
F21	4i **	0.0406(8)	0.0000	0.2169(6)	0.0577(15)	0.055(3)	0.078(4)	0.038(2)	0.000	-0.003(2)	0.000
O2	4i **	-0.2874(7)	0.0000	0.0108(8)	0.0391(13)	0.035(2)	0.023(2)	0.061(4)	0.000	0.014(2)	0.000
C2	4i ***	0.3960(4)	0.0000	0.3625(3)	0.0988(12)	0.081(2)	0.159(4)	0.054(1)	0.000	-0.003(1)	0.000
N	4i ***	0.3960(4)	0.0000	0.3625(3)	0.0988(12)	0.081(2)	0.159(4)	0.054(1)	0.000	-0.003(1)	0.000
C1	8j	0.4477(3)	0.1616(4)	0.4299(3)	0.0993(8)	0.114(2)	0.097(2)	0.091(2)	0.027(1)	0.033(1)	0.025(2)
H1	8j	-0.302(2)	0.079(2)	0.0948(19)	0.074(6)						
H2	8j	0.4122	0.2739	0.3811	0.119						
H3	4i	0.3229	0.0000	0.2669	0.119						

* = zu 79.8 % besetzt ** = 20.2 % besetzt *** = zu 50 % besetzt

Tab. 67: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ /S2/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	1h	0.5000	0.5000	0.5000	0.01293(11)	0.0121(2)	0.0123(2)	0.0147(2)	-0.0001(1)	-0.0021(1)	-0.0050(1)
Mn2	1g	0.0000	0.5000	0.5000	0.01398(11)	0.0114(2)	0.0142(2)	0.0161(2)	-0.0006(1)	-0.0027(1)	-0.0041(1)
P1	2i	0.24839(6)	0.35396(5)	0.73439(4)	0.01596(12)	0.0167(2)	0.0156(2)	0.0143(2)	0.0007(2)	-0.0018(2)	-0.0050(2)
P2	2i	0.39380(7)	0.23890(5)	0.35679(4)	0.01670(12)	0.0167(2)	0.0148(2)	0.0172(2)	-0.0040(2)	-0.0017(,,)	-0.0039(2)
F	2i	0.20710(15)	0.62075(13)	0.47149(11)	0.0201(2)	0.0166(5)	0.0182(5)	0.0267(5)	0.0029(4)	-0.0060(4)	-0.0073(4)
O1	2i	0.1151(2)	0.35693(17)	0.64080(13)	0.0224(3)	0.0212(6)	0.0248(7)	0.0242(7)	0.0059(5)	-0.0084(5)	-0.0112(5)
O2	2i	0.4059(2)	0.42909(18)	0.67865(13)	0.0245(3)	0.0239(7)	0.0339(7)	0.0208(6)	0.0040(5)	-0.0061(5)	-0.0166(6)
O3	2i	0.1217(2)	0.44569(19)	0.86182(14)	0.0294(3)	0.0270(7)	0.0351(8)	0.0216(7)	-0.0102(6)	0.0018(6)	-0.0067(6)
O4	2i	0.3439(2)	0.17130(17)	0.78609(15)	0.0283(3)	0.0357(8)	0.0180(7)	0.0282(7)	0.0041(5)	-0.0111(6)	-0.0044(6)
O5	2i	0.17355(19)	0.34033(17)	0.37535(14)	0.0240(3)	0.0178(6)	0.0268(7)	0.0269(7)	-0.0108(5)	-0.0047(5)	-0.0040(5)
O6	2i	0.50758(19)	0.30051(15)	0.43339(14)	0.0215(3)	0.0176(6)	0.0164(6)	0.0309(7)	-0.0059(5)	-0.0057(5)	-0.0042(5)
O7	2i	0.4359(2)	0.05317(17)	0.39542(15)	0.0270(3)	0.0383(8)	0.0155(6)	0.0303(8)	-0.0014(5)	-0.0141(6)	-0.0085(6)
O8	2i	0.4781(2)	0.2401(2)	0.20522(15)	0.0346(4)	0.0322(8)	0.0406(9)	0.0204(7)	-0.0028(6)	0.0022(6)	-0.0037(7)
O9	2i *	0.2548(4)	0.4756(3)	0.0676(2)	0.0453(7)	0.044(2)	0.050(1)	0.024(1)	0.0021(9)	-0.004(1)	0.002(1)
O91	2i **	0.3726(13)	0.4805(10)	0.0383(7)	0.0453(7)	0.044(2)	0.050(1)	0.024(1)	0.0021(9)	-0.004(1)	0.002(1)
N	2i	0.1222(4)	0.8677(3)	0.2889(3)	0.0496(6)	0.058(2)	0.046(1)	0.061(2)	0.033(1)	-0.035(1)	-0.035(1)
C1	2i	-0.0210(4)	1.0139(4)	0.3205(3)	0.0477(6)	0.048(2)	0.068(2)	0.036(1)	0.003(1)	-0.006(1)	-0.032(1)
C2	2i	-0.0448(4)	1.1445(3)	0.2323(3)	0.0454(6)	0.042(1)	0.035(1)	0.058(2)	-0.006(1)	-0.007(1)	-0.011(1)
C3	2i	0.0781(4)	1.1237(3)	0.1109(3)	0.0468(6)	0.052(2)	0.038(1)	0.049(2)	0.019(1)	-0.014(1)	-0.017(1)
C4	2i	0.2214(4)	0.9733(4)	0.0783(3)	0.0494(7)	0.043(2)	0.061(2)	0.038(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.014(1)
C5	2i	0.2418(4)	0.8444(4)	0.1704(4)	0.0508(7)	0.039(1)	0.034(1)	0.079(2)	-0.002(1)	-0.026(1)	-0.003(1)
H3	2i***	0.185(7)	0.438(7)	0.918(4)	0.034(14)						
H4	2i	0.415(5)	0.105(4)	0.728(3)	0.062(10)						
H7	2i***	0.473(9)	0.025(8)	0.466(4)	0.036(15)						

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H8	2i	0.421(6)	0.323(4)	0.156(4)	0.085(13)						
H11	2i	-0.110(6)	1.023(5)	0.408(4)	0.076(11)						
H12	2i	-0.142(6)	1.244(5)	0.263(4)	0.082(12)						
H13	2i	0.057(5)	1.217(5)	0.045(4)	0.070(11)						
H14	2i	0.305(5)	0.959(4)	-0.013(3)	0.057(9)						
H15	2i	0.323(6)	0.746(6)	0.162(4)	0.089(14)						
H16	2i	0.146(6)	0.784(5)	0.351(4)	0.083(13)						

* = zu 73.7 % besetzt ** = zu 26.3 % besetzt *** = zu 50 % besetzt

Tab. 68: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pyHMn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ /S3/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	2c	0.5000	0.0000	0.5000	0.01095(8)	0.0082(2)	0.0142(2)	0.0110(2)	-0.0005(1)	0.0032(1)	-0.0008(1)
Mn2	2b	0.0000	0.0000	0.5000	0.01057(8)	0.0083(2)	0.0153(2)	0.0082(2)	0.0006(1)	0.0018(1)	-0.0009(1)
Mn3	2a	0.5000	0.5000	0.5000	0.01200(8)	0.0080(2)	0.0138(2)	0.0149(2)	-0.0003(1)	0.0039(1)	-0.0003(1)
Mn4	2d	0.0000	0.5000	0.5000	0.01316(9)	0.0092(2)	0.0155(2)	0.0156(2)	-0.0002(2)	0.0047(1)	0.0008(1)
P1	4e	0.17255(8)	0.12034(3)	0.40461(3)	0.01796(11)	0.0181(2)	0.0208(3)	0.0145(2)	0.0047(2)	0.0020(2)	-0.005(2)
P2	4e	0.30940(7)	0.07737(3)	0.62252(3)	0.01231(10)	0.0098(2)	0.0165(2)	0.0106(2)	-0.0024(2)	0.0017(2)	-0.0006(2)
P3	4e	0.14865(7)	0.47109(3)	0.35376(3)	0.01670(10)	0.0111(2)	0.0245(3)	0.0147(2)	-0.0036(2)	0.0029(2)	-0.0020(2)
P4	4e	0.27341(7)	0.35869(3)	0.54554(3)	0.01545(10)	0.0140(2)	0.0146(2)	0.0176(2)	0.0017(2)	0.0027(2)	-0.0020(2)
F1	4e	0.26315(16)	-0.05338(7)	0.49110(7)	0.0184(2)	0.0124(5)	0.0203(6)	0.0226(6)	-0.0037(5)	0.0039(4)	0.0007(4)
F2	4e	0.28322(15)	0.53644(7)	0.52919(6)	0.0163(2)	0.0105(5)	0.0194(6)	0.0197(5)	-0.0042(5)	0.0046(4)	-0.0002(4)
O1	4e	0.3644(2)	0.10073(9)	0.44720(9)	0.0218(3)	0.0150(7)	0.0236(8)	0.0272(8)	0.0055(6)	0.0049(6)	-0.0034(6)
O2	4e	0.0185(2)	0.06706(9)	0.42011(8)	0.0210(3)	0.0160(7)	0.0306(8)	0.0151(7)	0.0088(6)	-0.0003(5)	-0.0064(6)
O3	4e	0.1266(3)	0.20747(10)	0.41758(11)	0.0340(4)	0.038(1)	0.0224(8)	0.035(1)	0.0014(7)	-0.0105(8)	0.0024(7)
O4	4e	0.1671(3)	0.11869(12)	0.32038(9)	0.0347(4)	0.048(1)	0.041(1)	0.0166(7)	0.0035(7)	0.0097(7)	-0.0214(9)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O5	4e	0.3002(2)	0.03907(9)	0.69561(8)	0.0181(3)	0.0142(6)	0.0262(8)	0.0142(6)	0.0026(6)	0.0037(5)	-0.0004(6)
O6	4e	0.12368(18)	0.07489(8)	0.56826(7)	0.0153(3)	0.0105(6)	0.0190(7)	0.0154(6)	-0.0038(5)	-0.0001(5)	0.0010(5)
O7	4e	0.52964(19)	-0.04142(9)	0.40863(8)	0.0196(3)	0.0122(6)	0.0332(8)	0.0136(6)	-0.0057(6)	0.0026(5)	0.0033(6)
O8	4e	0.3513(2)	0.16572(9)	0.64044(9)	0.0218(3)	0.0254(8)	0.0160(7)	0.0217(7)	-0.0013(6)	-0.0018(6)	-0.0038(6)
O9	4e	0.3486(2)	0.48850(10)	0.38528(8)	0.0223(3)	0.0111(6)	0.0385(9)	0.0168(7)	-0.0042(6)	0.0010(5)	-0.0025(6)
O10	4e	0.0093(2)	0.50736(9)	0.39675(8)	0.0212(3)	0.0138(7)	0.0305(8)	0.0195(7)	-0.0012(6)	0.0039(5)	0.0036(6)
O11	4e	0.1035(2)	0.50020(10)	0.27365(9)	0.0242(3)	0.0192(7)	0.0364(9)	0.0156(7)	0.0027(6)	-0.0005(6)	-0.0069(7)
O12	4e	0.1117(2)	0.38034(10)	0.34732(9)	0.0266(3)	0.0320(9)	0.0251(8)	0.0232(8)	-0.0014(7)	0.0064(7)	-0.0028(7)
O13	4e	0.2782(2)	0.27107(9)	0.53722(9)	0.0260(3)	0.0285(8)	0.0153(7)	0.0315(9)	0.0033(6)	-0.0009(7)	-0.0036(6)
O14	4e	0.4428(2)	0.39534(9)	0.52105(9)	0.0193(3)	0.0138(7)	0.0165(7)	0.0290(8)	0.0015(6)	0.0073(6)	0.0001(5)
O15	4e	0.0913(2)	0.39291(9)	0.50135(8)	0.0194(3)	0.0138(7)	0.0201(7)	0.0238(7)	0.0028(6)	0.0026(5)	-0.0012(6)
O16	4e	0.2782(3)	0.37732(13)	0.62884(9)	0.0354(4)	0.0305(9)	0.058(1)	0.0180(8)	-0.0026(8)	0.0052(7)	-0.0084(9)
O18	4e *	0.5515(11)	0.5239(5)	0.2734(5)	0.026(2)	0.024(3)	0.032(3)	0.026(4)	-0.005(3)	0.011(3)	-0.007(3)
O19	4e **	0.4848(6)	0.4953(3)	0.2452(2)	0.0323(14)	0.027(2)	0.045(2)	0.028(2)	0.005(2)	0.013(2)	0.008(2)
N1	4e	0.3268(4)	0.33812(15)	0.12686(15)	0.0410(6)	0.048(2)	0.029(1)	0.050(2)	0.015(1)	0.019(1)	-0.002(1)
C1	4e	0.3531(4)	0.27652(18)	0.08537(16)	0.0363(6)	0.034(1)	0.046(2)	0.032(1)	0.009(1)	0.016(1)	-0.001(1)
C2	4e	0.3172(4)	0.20326(17)	0.10750(16)	0.0372(6)	0.040(2)	0.034(1)	0.041(2)	-0.006(1)	0.017(1)	0.001(1)
C3	4e	0.2596(4)	0.19441(16)	0.17441(17)	0.0377(6)	0.050(2)	0.022(1)	0.045(2)	0.008(1)	0.017(1)	-0.002(1)
C4	4e	0.2382(4)	0.25885(16)	0.21641(14)	0.0297(5)	0.028(1)	0.038(1)	0.026(1)	0.006(1)	0.010(1)	0.005(1)
C5	4e	0.2714(4)	0.33105(15)	0.19112(15)	0.0308(5)	0.028(1)	0.024(1)	0.040(1)	-0.003(1)	0.007(1)	0.004(1)
N2	4e	0.8983(4)	0.69153(19)	0.11449(16)	0.0493(8)	0.036(1)	0.059(2)	0.051(2)	-0.030(1)	0.006(1)	0.016(1)
C6	4e	0.8301(5)	0.66490(18)	0.1724(2)	0.0489(9)	0.046(2)	0.024(1)	0.067(2)	0.006(1)	-0.014(2)	-0.001(1)
C7	4e	0.7644(4)	0.7174(2)	0.21718(15)	0.0397(7)	0.028(1)	0.061(2)	0.029(1)	0.018(1)	0.003(1)	-0.005(1)
C8	4e	0.7666(4)	0.79479(18)	0.20049(15)	0.0381(7)	0.0393(2)	0.046(2)	0.026(1)	-0.009(1)	0.000(1)	0.021(1)
C9	4e	0.8338(5)	0.81972(18)	0.14048(17)	0.0434(7)	0.058(2)	0.027(1)	0.039(2)	0.010(1)	-0.008(1)	-0.005(1)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C10	4e	0.9002(4)	0.7671(2)	0.09810(16)	0.0447(8)	0.037(2)	0.073(2)	0.027(1)	0.004(1)	0.012(1)	-0.010(2)
H17	4e	0.498(6)	0.499(2)	0.292(2)	0.052(12)						
H18	4e	0.590(6)	0.490(2)	0.245(2)	0.054(12)						
H21	4e	0.337(5)	0.382(2)	0.110(2)	0.060(11)						
H22	4e	0.394(5)	0.283(2)	0.046(2)	0.052(10)						
H23	4e	0.327(5)	0.157(2)	0.0767(18)	0.046(9)						
H24	4e	0.237(5)	0.145(2)	0.1882(18)	0.045(9)						
H25	4e	0.201(4)	0.2558(17)	0.2562(16)	0.032(8)						
H26	4e	0.254(4)	0.3731(17)	0.2103(15)	0.027(7)						
H31	4e	0.930(9)	0.658(4)	0.090(3)	0.15(3)						
H32	4e	0.825(5)	0.614(2)	0.178(2)	0.063(11)						
H33	4e	0.722(5)	0.698(2)	0.254(2)	0.061(11)						
H34	4e	0.722(5)	0.827(2)	0.2275(19)	0.050(10)						
H35	4e	0.833(6)	0.867(2)	0.132(2)	0.066(12)						
H36	4e	0.944(6)	0.779(3)	0.058(2)	0.082(14)						
H3	4e	0.169(6)	0.227(2)	0.4589(16)	0.073(13)						
H4	4e	0.126(5)	0.0784(17)	0.3016(19)	0.055(11)						
H8	4e	0.328(4)	0.1951(16)	0.6072(14)	0.037(9)						
H11	4e	0.001(4)	0.488(2)	0.2469(16)	0.050(11)						
H12	4e	0.108(5)	0.3623(18)	0.3864(14)	0.040(9)						
H16	4e	0.191(10)	0.409(5)	0.634(5)	0.29(5)						

* = zu 32.9 % besetzt

** = zu 67.1 % besetzt

Tab. 69: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /S4/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	1a	0.0000	0.0000	0.0000	0.00967(8)	0.0095(1)	0.0085(2)	0.0105(1)	-0.0005(1)	-0.00216(9)	-0.0005(1)
F1	2i	0.25600(13)	-0.04950(12)	0.07143(10)	0.01834(19)	0.0137(4)	0.0215(5)	0.0206(4)	0.0011(4)	-0.0071(3)	-0.0015(3)
F2	2i	0.07330(13)	-0.22462(11)	-0.10116(10)	0.01630(18)	0.0183(4)	0.0111(4)	0.0179(4)	-0.0035(3)	-0.0009(3)	-0.0021(3)
O1	2i	0.17185(19)	0.09323(17)	-0.23471(13)	0.0202(2)	0.0192(5)	0.0182(6)	0.0193(5)	0.0075(4)	0.0014(4)	0.0000(4)
Mn2	1g	0.0000	0.5000	0.5000	0.01099(8)	0.0122(1)	0.0094(2)	0.0081(1)	0.0007(1)	0.00250(9)	0.0010(1)
F3	2i	0.02526(13)	0.58278(12)	0.29335(10)	0.01797(18)	0.0208(4)	0.0177(4)	0.0106(4)	0.0038(3)	0.0026(3)	0.0015(3)
F4	2i	0.25441(13)	0.33138(12)	0.43227(10)	0.01830(18)	0.0168(4)	0.0149(4)	0.0165(4)	0.0018(3)	0.0045(3)	0.0043(3)
O2	2i	0.1854(2)	0.69816(17)	0.56937(15)	0.0235(2)	0.0315(6)	0.0231(6)	0.0161(5)	-0.0035(5)	0.0019(4)	-0.0130(5)
N1	2i	0.4895(2)	0.38503(17)	0.13469(15)	0.0160(2)	0.0164(5)	0.0123(6)	0.0149(6)	0.0016(5)	0.0041(4)	0.0004(5)
C1	2i	0.3615(2)	0.3698(2)	0.00711(18)	0.0168(3)	0.0149(6)	0.0146(7)	0.0197(7)	-0.0029(6)	0.0025(5)	-0.0066(5)
C2	2i	0.5249(2)	0.5699(2)	0.15419(17)	0.0162(3)	0.0170(6)	0.0158(7)	0.0150(6)	-0.0028(5)	-0.0007(5)	-0.0040(5)
O3	2i	0.37094(19)	0.96306(16)	0.35997(15)	0.0216(2)	0.0284(6)	0.0179(6)	0.0183(5)	-0.0030(5)	-0.0083(4)	0.0002(5)
H11	2i	0.304(4)	0.076(3)	-0.262(3)	0.035(6)						
H12	2i	0.125(4)	0.182(4)	-0.261(3)	0.039(7)						
H21	2i	0.242(4)	0.770(4)	0.513(3)	0.048(8)						
H22	2i	0.137(4)	0.741(3)	0.666(3)	0.043(7)						
H1	2i	0.609(3)	0.314(3)	0.109(3)	0.026(5)						
H2	2i	0.421(3)	0.355(3)	0.223(3)	0.028(5)						
H3	2i	0.220(3)	0.445(3)	0.044(2)	0.022(5)						
H4	2i	0.348(3)	0.252(3)	-0.002(2)	0.019(4)						
H5	2i	0.383(3)	0.642(3)	0.192(2)	0.022(5)						
H6	2i	0.616(3)	0.570(3)	0.234(2)	0.015(4)						
H31	2i	0.325(4)	0.966(3)	0.269(3)	0.034(6)						
H32	2i	0.336(4)	1.049(4)	0.400(3)	0.047(8)						

Tab. 70: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pipzH}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ /S5/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	2i	0.70538(5)	0.71449(5)	0.77980(3)	0.01973(13)	0.0154(2)	0.0265(2)	0.0209(2)	-0.0130(1)	-0.0010(1)	-0.0018(1)
F1	2i	0.6603(2)	0.8199(2)	0.60285(15)	0.0288(3)	0.0255(6)	0.0411(8)	0.0209(7)	-0.0104(6)	-0.0028(5)	-0.0068(5)
F2	2i	0.5743(2)	0.9297(2)	0.80367(18)	0.0322(3)	0.0282(6)	0.0324(7)	0.043(1)	-0.0236(7)	0.0015(6)	0.0001(5)
F3	2i	0.8419(2)	0.4950(2)	0.75626(18)	0.0308(3)	0.0271(6)	0.0304(7)	0.0391(9)	-0.0192(6)	-0.0011(6)	0.0020(5)
F4	2i	0.7352(2)	0.5970(2)	0.95732(16)	0.0322(3)	0.0317(7)	0.0447(8)	0.0210(8)	-0.0088(6)	-0.0040(6)	-0.0109(6)
F5	2i	1.0103(2)	0.8081(2)	0.77496(16)	0.0279(3)	0.0165(5)	0.0371(7)	0.0324(9)	-0.0131(6)	-0.0010(5)	-0.0070(5)
O1	2i	0.3876(2)	0.5994(3)	0.8041(2)	0.0264(4)	0.0152(6)	0.0396(9)	0.028(1)	-0.0158(8)	0.0019(6)	-0.0042(6)
O2	2i	1.0248(3)	1.1342(3)	0.5907(2)	0.0310(4)	0.0238(7)	0.0331(9)	0.035(1)	-0.0113(8)	0.0021(7)	-0.0030(6)
N1	2i	1.3672(3)	1.6733(3)	0.4951(2)	0.0262(4)	0.0209(8)	0.0318(9)	0.031(1)	-0.0177(9)	-0.0045(7)	-0.0007(7)
C1	2i	1.2890(3)	1.4880(4)	0.5619(3)	0.0283(5)	0.0188(9)	0.039(1)	0.032(1)	-0.018(1)	0.0019(8)	-0.0060(8)
C2	2i	1.5223(4)	1.6638(4)	0.3868(3)	0.0290(5)	0.024(1)	0.036(1)	0.029(1)	-0.015(1)	-0.0006(9)	-0.0049(9)
N2	2i	1.0256(3)	0.7988(3)	1.0321(2)	0.0259(4)	0.0219(8)	0.0302(9)	0.031(1)	-0.0175(9)	-0.0020(7)	-0.0017(7)
C3	2i	0.8297(4)	0.9011(4)	1.0770(3)	0.0282(5)	0.0207(9)	0.035(1)	0.034(1)	-0.018(1)	0.0041(9)	-0.0059(8)
C4	2i	1.2171(3)	0.9009(4)	1.0162(3)	0.0264(5)	0.0166(8)	0.035(1)	0.034(1)	-0.020(1)	-0.0031(8)	-0.0021(8)
H1	2i	0.258(5)	0.671(5)	0.790(4)	0.025(7)						
H2	2i	0.357(6)	0.544(6)	0.880(4)	0.033(9)						
H3	2i	1.031(7)	1.027(7)	0.653(5)	0.054(12)						
H4	2i	1.136(8)	1.134(9)	0.528(6)	0.079(16)						
H5	2i	1.242(6)	1.748(6)	0.471(4)	0.041(10)						
H6	2i	1.439(5)	1.705(5)	0.555(4)	0.033(8)						
H11	2i	1.214(5)	1.467(5)	0.495(4)	0.035(9)						
H12	2i	1.188(6)	1.491(6)	0.636(5)	0.050(11)						
H21	2i	1.556(5)	1.784(5)	0.355(4)	0.030(8)						
H22	2i	1.455(6)	1.643(6)	0.318(4)	0.043(10)						

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H7	2i	1.001(7)	0.793(7)	0.956(5)	0.053(12)						
H8	2i	1.065(5)	0.685(5)	1.088(4)	0.033(8)						
H31	2i	0.848(5)	0.896(5)	1.163(4)	0.037(9)						
H32	2i	0.710(5)	0.833(5)	1.085(4)	0.034(8)						
H41	2i	1.254(6)	0.901(6)	1.099(5)	0.050(11)						
H42	2i	1.335(6)	0.848(6)	0.975(4)	0.040(9)						

Tab. 71: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $(\text{pipzH}_2)_2[\text{MnF}_6](\text{HF}_2) \cdot 2\text{HF}$ /S6/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	4a	0.76589(2)	0.76589(2)	0.5000	0.01864(7)	0.01971(8)	0.01971(8)	0.0165(1)	0.00079(6)	-0.00079(6)	-0.00084(8)
F1	8b	0.86924(12)	0.86356(11)	0.56582(4)	0.03487(19)	0.0352(5)	0.0347(5)	0.0347(4)	-0.0088(4)	-0.0104(4)	-0.0045(3)
F2	8b	0.66700(10)	0.65933(10)	0.56591(3)	0.02930(17)	0.0334(5)	0.0314(5)	0.0231(3)	0.0045(3)	0.0049(3)	-0.0053(3)
F3	8b	0.93368(8)	0.59035(8)	0.49647(3)	0.02711(15)	0.0274(4)	0.0270(4)	0.0269(3)	-0.0004(3)	-0.0008(3)	0.0053(3)
F4	8b	0.72215(14)	0.77105(13)	0.05376(5)	0.0574(3)	0.0785(8)	0.0677(7)	0.0260(4)	-0.0118(4)	0.0073(4)	0.0046(7)
F5	8b	0.46672(12)	0.00401(14)	0.11532(4)	0.0461(2)	0.0604(7)	0.0499(6)	0.0280(4)	-0.0007(4)	-0.0092(4)	0.0175(5)
N1	8b	0.81464(13)	0.27271(16)	0.05535(5)	0.0272(2)	0.0252(5)	0.0366(7)	0.0198(4)	-0.0001(4)	-0.0026(4)	-0.0091(4)
N2	8b	0.65363(14)	0.20774(15)	-0.06641(5)	0.0254(2)	0.0218(5)	0.0350(7)	0.0196(4)	-0.0015(4)	-0.0018(4)	-0.0039(4)
C1	8b	0.7923(2)	0.11632(18)	0.03218(7)	0.0307(3)	0.0324(8)	0.0284(7)	0.0312(6)	0.0073(5)	-0.0087(6)	-0.0031(6)
C2	8b	0.77659(19)	0.10878(17)	-0.04295(7)	0.0305(3)	0.0299(8)	0.0309(7)	0.0307(6)	-0.0062(5)	-0.0036(6)	0.0022(6)
C3	8b	0.67708(18)	0.36474(16)	-0.04342(7)	0.0289(3)	0.0272(8)	0.0278(7)	0.0318(6)	0.0043(5)	-0.0033(5)	-0.0015(6)
C4	8b	0.69195(19)	0.37155(19)	0.03198(7)	0.0303(3)	0.0282(8)	0.0312(8)	0.0314(6)	-0.0089(5)	0.0034(5)	0.0004(6)
H1	4a	0.747(2)	0.747(2)	0.0000	0.067(11)						
H2	8b	0.446(3)	0.030(3)	0.0732(13)	0.088(9)						
H4	8b	0.820(2)	0.270(2)	0.1014(10)	0.051(5)						

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H5	8b	0.898(2)	0.311(2)	0.0399(8)	0.026(4)						
H6	8b	0.652(2)	0.208(2)	-0.1120(9)	0.033(4)						
H7	8b	0.568(2)	0.172(2)	-0.0508(9)	0.036(5)						
H11	8b	0.882(2)	0.062(2)	0.0443(10)	0.042(5)						
H12	8b	0.707(2)	0.079(2)	0.0521(9)	0.034(5)						
H21	8b	0.871(3)	0.144(3)	-0.0636(8)	0.040(5)						
H22	8b	0.752(2)	0.009(2)	-0.0551(9)	0.040(5)						
H31	8b	0.591(3)	0.414(2)	-0.0581(9)	0.041(5)						
H32	8b	0.773(2)	0.397(2)	-0.0650(9)	0.037(5)						
H41	8b	0.604(2)	0.336(2)	0.0523(8)	0.026(4)						
H42	8b	0.718(3)	0.470(2)	0.0444(9)	0.043(5)						

Tab. 72: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $(\text{pipzH}_2)_3[\text{Mn}_4\text{F}_{18}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ /S7/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	4c	0.36866(2)	0.2500	0.87036(4)	0.01812(9)	0.0180(2)	0.0159(2)	0.0204(2)	0.000	0.0005(2)	0.000
F11	4c	0.28045(8)	0.2500	0.84489(19)	0.0396(5)	0.0211(8)	0.051(1)	0.046(1)	0.000	-0.0008(7)	0.000
F12	8d	0.36523(7)	0.10286(10)	0.86153(12)	0.0344(3)	0.0417(7)	0.0190(6)	0.0425(8)	0.0014(5)	-0.0017(6)	-0.0017(5)
F13	4c	0.46108(8)	0.2500	0.86591(15)	0.0261(4)	0.0242(8)	0.033(1)	0.0207(8)	0.000	-0.0010(6)	0.000
F14	4c	0.37535(8)	0.2500	1.05644(15)	0.0333(4)	0.0319(9)	0.049(1)	0.0189(8)	0.000	0.0061(7)	0.000
F15	4c	0.39399(7)	0.2500	0.66224(15)	0.0251(3)	0.0176(7)	0.0316(9)	0.0260(8)	0.000	-0.0022(6)	0.000
Mn2	4c	0.32413(2)	0.2500	1.21532(4)	0.01957(9)	0.0110(2)	0.0218(2)	0.0169(2)	0.000	-0.0010(2)	0.000
F21	4c	0.39068(10)	0.2500	1.3271(2)	0.0467(5)	0.035(1)	0.066(2)	0.040(1)	0.000	-0.0175(9)	0.000
F22	8d	0.32265(6)	0.10334(10)	1.22327(12)	0.0322(3)	0.0406(7)	0.0238(6)	0.0322(7)	0.0018(5)	0.0050(5)	0.0035(5)
F23	4c	0.24535(8)	0.2500	1.12567(16)	0.0271(4)	0.0218(7)	0.039(1)	0.0206(8)	0.000	-0.0016(6)	0.000
F24	4c	0.24397(8)	0.2500	1.36174(15)	0.0268(4)	0.0261(8)	0.033(1)	0.0210(8)	0.000	-0.0020(6)	0.000
Mn3	4c	0.16921(2)	0.2500	1.26374(4)	0.02045(10)	0.0110(2)	0.0210(2)	0.0205(2)	0.000	-0.0009(2)	0.000
F31	4c	0.10488(10)	0.2500	1.1475(2)	0.0571(7)	0.030(1)	0.099(2)	0.043(1)	0.000	-0.0132(9)	0.000
F32	8d	0.16879(7)	0.10326(10)	1.26652(13)	0.0364(3)	0.0495(8)	0.0225(7)	0.0373(8)	-0.0054(5)	0.0045(6)	-0.0088(6)
F33	4c	0.10605(9)	0.2500	1.41360(18)	0.0347(4)	0.0353(9)	0.032(1)	0.037(1)	0.000	0.0146(8)	0.000
Mn4	4c	0.48557(2)	0.2500	0.66884(4)	0.02393(10)	0.0167(2)	0.0323(3)	0.0228(2)	0.000	0.0000(2)	0.000
F41	4c	0.57297(8)	0.2500	0.6947(2)	0.0449(5)	0.0183(8)	0.068(2)	0.049(1)	0.000	-0.0027(8)	0.000
F42	8d	0.48279(6)	0.10382(11)	0.66905(14)	0.0396(3)	0.0342(7)	0.0335(8)	0.0511(8)	-0.0128(6)	-0.0046(6)	0.0080(6)
O1	4c	0.49293(13)	0.2500	0.4687(2)	0.0683(12)	0.023(1)	0.161(4)	0.021(1)	0.000	0.001(1)	0.000
O2	4c	0.17082(17)	0.2500	0.6346(3)	0.0727(10)	0.050(2)	0.121(3)	0.046(2)	0.000	0.000(1)	0.000
N1	8d	0.63830(9)	-0.03100(17)	0.41661(17)	0.0309(4)	0.0306(9)	0.031(1)	0.0307(9)	0.0066(8)	-0.0083(7)	-0.0066(8)
C11	8d	0.69797(12)	-0.0947(2)	0.4378(2)	0.0325(5)	0.041(1)	0.030(1)	0.027(1)	-0.0005(9)	-0.0014(9)	0.003(1)
C12	8d	0.61637(12)	0.0203(2)	0.5327(2)	0.0392(6)	0.031(1)	0.042(2)	0.044(1)	0.005(1)	0.005(1)	0.004(1)
N2	8d	0.73045(10)	0.02664(18)	0.60202(18)	0.0356(5)	0.042(1)	0.040(1)	0.0251(9)	0.0046(8)	-0.0065(8)	-0.0198(9)
C21	8d	0.67007(15)	0.0897(2)	0.5832(3)	0.0428(6)	0.061(2)	0.029(1)	0.038(1)	-0.007(1)	0.006(1)	-0.000(1)
C22	8d	0.75127(11)	-0.0260(2)	0.4876(2)	0.0357(6)	0.027(1)	0.048(2)	0.032(1)	0.008(1)	0.0012(8)	-0.003(1)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N3	8d	0.44641(10)	-0.05409(19)	0.9422(2)	0.0380(5)	0.0338(9)	0.029(1)	0.051(1)	-0.001(1)	-0.0139(9)	-0.0002(9)
C31	8d	0.51417(12)	-0.0642(2)	0.8934(2)	0.0378(5)	0.040(1)	0.035(1)	0.039(1)	-0.005(1)	-0.006(1)	0.004(1)
C32	8d	0.44620(12)	-0.0325(2)	1.0756(2)	0.0380(5)	0.034(1)	0.037(2)	0.043(1)	0.004(1)	0.000(1)	0.000(1)
H1	4c	0.5288(19)	0.2500	0.415(4)	0.038(10)						
H2	4c	0.464(2)	0.2500	0.423(4)	0.048(12)						
H3	4c	0.135(2)	0.2500	0.677(6)	0.119(18)						
H4	4c	0.155(3)	0.2500	0.561(3)	0.119(18)						
H11	8d	0.6459(13)	0.021(2)	0.358(3)	0.041(8)						
H12	8d	0.6055(17)	-0.067(3)	0.392(3)	0.066(10)						
H111	8d	0.6863(12)	-0.149(2)	0.494(3)	0.038(7)						
H112	8d	0.7133(13)	-0.122(2)	0.363(3)	0.039(7)						
H121	8d	0.6064(13)	-0.035(2)	0.589(3)	0.041(7)						
H122	8d	0.5811(16)	0.055(3)	0.513(3)	0.060(9)						
H21	8d	0.7218(14)	-0.023(3)	0.662(3)	0.046(8)						
H22	8d	0.7630(16)	0.071(3)	0.623(3)	0.059(9)						
H211	8d	0.6586(17)	0.113(3)	0.661(3)	0.069(10)						
H212	8d	0.6807(14)	0.142(3)	0.526(3)	0.055(9)						
H221	8d	0.7632(13)	0.026(2)	0.432(3)	0.042(8)						
H222	8d	0.7856(16)	-0.068(3)	0.500(3)	0.053(9)						
H31	8d	0.4260(15)	0.002(3)	0.903(3)	0.053(9)						
H32	8d	0.4241(19)	-0.128(4)	0.930(4)	0.096(14)						
H311	8d	0.5110(13)	-0.072(2)	0.808(3)	0.046(8)						
H312	8d	0.5297(15)	-0.124(3)	0.933(3)	0.053(9)						
H321	8d	0.4035(14)	-0.021(2)	1.099(3)	0.048(8)						
H322	8d	0.4638(16)	-0.090(3)	1.111(3)	0.059(10)						

Tab. 73: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $(\text{pipzH}_2)_2\text{Mn}_3\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{HF}_2) \cdot \text{S8/}$

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	2i	0.55582(4)	0.42384(4)	0.11446(3)	0.01129(8)	0.0124(2)	0.0131(2)	0.0093(1)	-0.0052(1)	-0.0011(1)	-0.0021(1)
F1	2i	0.38860(14)	0.31695(14)	0.16466(10)	0.0190(3)	0.0175(6)	0.0195(7)	0.0194(6)	-0.0055(5)	-0.0001(5)	-0.0070(5)
F2	2i	0.71718(14)	0.54104(15)	0.05370(10)	0.0206(3)	0.0182(6)	0.0249(7)	0.0200(7)	-0.0066(5)	-0.0018(5)	-0.0091(6)
F3	2i	0.50582(16)	0.49014(16)	0.23997(10)	0.0210(2)	0.0236(5)	0.0261(6)	0.0159(5)	-0.0111(4)	-0.0034(4)	-0.0009(4)
F4	2i	0.40991(13)	0.61964(14)	0.02205(9)	0.0166(3)	0.0201(6)	0.0157(6)	0.0146(5)	-0.0082(4)	-0.0023(4)	0.0009(5)
F5	2i	0.70049(16)	0.22413(17)	0.18087(12)	0.0303(3)	0.0297(7)	0.0261(7)	0.0335(7)	-0.0102(6)	-0.0108(6)	0.0082(6)
Mn2	2i	0.45056(4)	0.56897(4)	0.38276(3)	0.01074(8)	0.0115(2)	0.0110(2)	0.0101(1)	-0.0040(1)	-0.0023(1)	-0.0006(1)
F6	2i	0.61678(14)	0.67852(15)	0.33014(10)	0.0195(3)	0.0170(6)	0.0197(7)	0.0213(6)	-0.0059(5)	-0.0008(5)	-0.0060(6)
F7	2i	0.32385(14)	0.74349(15)	0.32384(11)	0.0242(3)	0.0231(6)	0.0211(7)	0.0279(6)	-0.0074(5)	-0.0106(5)	0.0061(5)
F8	2i	0.28569(13)	0.45497(15)	0.44679(10)	0.0193(3)	0.0164(6)	0.0222(7)	0.0198(6)	-0.0063(5)	-0.0018(5)	-0.0062(6)
F9	2i	0.57759(13)	0.39434(13)	0.45519(9)	0.0155(3)	0.0180(5)	0.0142(6)	0.0156(5)	-0.0080(4)	-0.0050(4)	0.0036(5)
Mn3	1a	1.0000	0.0000	0.0000	0.01838(11)	0.0124(2)	0.0131(2)	0.0286(2)	-0.0039(2)	-0.0063(2)	-0.0009(2)
F10	2i	1.17391(15)	-0.08614(16)	0.05550(12)	0.0312(4)	0.0180(6)	0.0250(8)	0.0473(9)	-0.0024(6)	-0.0144(6)	-0.0007(6)
F11	2i	0.93311(17)	-0.19360(17)	0.04354(13)	0.0366(4)	0.0334(8)	0.0177(7)	0.058(1)	0.0000(7)	-0.0201(7)	-0.0084(7)
F12	2i	0.8932(2)	0.0279(2)	0.16764(14)	0.0540(6)	0.053(1)	0.054(1)	0.0437(9)	-0.0206(8)	-0.0099(8)	0.031(1)
Mn4	1b	0.0000	0.0000	0.5000	0.01957(11)	0.0124(2)	0.0132(2)	0.0316(3)	-0.0028(2)	-0.0075(2)	-0.0014(2)
F13	2i	-0.17835(14)	0.08954(16)	0.45111(12)	0.0298(4)	0.0168(6)	0.0256(8)	0.0443(8)	-0.0039(6)	-0.0128(6)	0.0001(6)
F14	2i	0.06752(16)	0.19427(16)	0.45972(13)	0.0327(4)	0.0292(7)	0.0166(7)	0.0529(9)	-0.0024(6)	-0.0171(7)	-0.0075(6)
O1	2i	0.1047(2)	-0.0167(2)	0.32545(16)	0.0364(5)	0.034(1)	0.034(1)	0.037(1)	-0.0134(8)	-0.0089(8)	0.0115(9)
N1	2i	0.3826(3)	0.1196(3)	0.02633(17)	0.0210(5)	0.019(1)	0.016(1)	0.030(1)	-0.0107(8)	-0.0027(8)	-0.003(1)
C11	2i	0.4805(3)	0.0216(3)	0.1070(2)	0.0226(5)	0.032(1)	0.023(1)	0.017(1)	-0.0073(9)	-0.006(1)	-0.009(1)
C12	2i	0.4657(3)	0.1362(3)	-0.09025(19)	0.0218(5)	0.029(1)	0.016(1)	0.020(1)	-0.0014(9)	-0.008(1)	-0.005(1)
N2	2i	-0.3813(3)	-0.1231(3)	0.48148(17)	0.0205(5)	0.018(1)	0.014(1)	0.029(1)	-0.0078(8)	-0.0036(8)	-0.001(1)
C21	2i	-0.4785(3)	-0.0367(3)	0.39815(19)	0.0212(5)	0.030(1)	0.019(1)	0.017(1)	-0.0079(9)	-0.0030(9)	-0.007(1)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C22	2i	-0.4671(3)	-0.1273(3)	0.5958(2)	0.0229(6)	0.032(1)	0.017(1)	0.018(1)	0.0001(9)	-0.010(1)	-0.006(1)
N3	2i	1.1019(2)	0.5396(2)	0.14356(15)	0.0208(5)	0.0172(9)	0.025(1)	0.0148(9)	-0.0031(8)	0.0011(7)	-0.0007(9)
C31	2i	1.1330(3)	0.5750(3)	0.2384(2)	0.0234(6)	0.019(1)	0.026(1)	0.027(1)	-0.008(1)	-0.005(1)	-0.008(1)
C32	2i	1.0189(3)	0.3982(3)	0.18309(19)	0.0222(5)	0.023(1)	0.023(1)	0.023(1)	-0.012(1)	-0.0031(9)	-0.001(1)
N4	2i	0.8998(2)	0.4595(2)	0.35679(15)	0.0203(5)	0.0149(9)	0.026(1)	0.0151(9)	-0.0042(8)	0.0022(7)	-0.0010(9)
C41	2i	0.8698(3)	0.4225(3)	0.2619(2)	0.0225(6)	0.017(1)	0.028(1)	0.026(1)	-0.009(1)	-0.0048(9)	-0.008(1)
C42	2i	0.9837(3)	0.6000(3)	0.31772(19)	0.0228(6)	0.026(1)	0.023(1)	0.023(1)	-0.012(1)	-0.006(1)	-0.001(1)
H1	2i	0.802(6)	0.106(6)	0.174(4)	0.113(15)						
H2	2i	0.171(4)	-0.080(4)	0.323(2)	0.046(9)						
H3	2i	0.056(4)	-0.006(4)	0.278(3)	0.058(10)						
H11	2i	0.363(3)	0.213(4)	0.034(2)	0.039(8)						
H12	2i	0.310(3)	0.076(3)	0.039(2)	0.019(7)						
H111	2i	0.424(3)	0.000(3)	0.183(2)	0.029(7)						
H112	2i	0.557(3)	0.068(3)	0.0979(19)	0.016(6)						
H121	2i	0.538(3)	0.198(4)	-0.106(2)	0.036(8)						
H122	2i	0.395(3)	0.196(3)	-0.140(2)	0.035(7)						
H21	2i	-0.356(3)	-0.220(4)	0.482(2)	0.028(7)						
H22	2i	-0.315(4)	-0.083(4)	0.470(3)	0.046(11)						
H211	2i	-0.566(3)	-0.095(3)	0.416(2)	0.025(7)						
H212	2i	-0.420(3)	-0.024(3)	0.327(2)	0.025(6)						
H221	2i	-0.397(3)	-0.176(3)	0.640(2)	0.035(7)						
H222	2i	-0.538(3)	-0.177(3)	0.610(2)	0.020(7)						
H31	2i	1.043(3)	0.623(3)	0.109(2)	0.036(7)						
H32	2i	1.187(4)	0.526(4)	0.102(2)	0.038(8)						
H311	2i	1.179(3)	0.666(3)	0.210(2)	0.027(7)						

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H312	2i	1.195(3)	0.484(3)	0.276(2)	0.035(7)						
H321	2i	1.092(3)	0.310(3)	0.219(2)	0.027(6)						
H322	2i	1.002(3)	0.382(3)	0.119(2)	0.036(7)						
H41	2i	0.959(3)	0.374(3)	0.396(2)	0.034(7)						
H42	2i	0.804(4)	0.472(4)	0.397(2)	0.043(8)						
H411	2i	0.805(3)	0.508(3)	0.2239(19)	0.021(6)						
H412	2i	0.824(4)	0.333(4)	0.292(2)	0.043(9)						
H421	2i	1.005(3)	0.613(3)	0.381(2)	0.035(7)						
H422	2i	0.911(3)	0.685(3)	0.286(2)	0.029(6)						

Tab. 74: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pipzH}_2\text{Mn}_2\text{F}_8$ /S9/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	4e	0.39045(5)	0.16448(5)	0.23461(6)	0.00910(14)	0.0089(3)	0.0075(3)	0.0108(5)	0.0006(2)	0.0036(3)	-0.0006(2)
F11	4e	0.3350(2)	0.1879(2)	0.1051(2)	0.0202(6)	0.022(1)	0.020(1)	0.015(2)	0.002(1)	0.003(1)	-0.001(1)
F12	4e	0.45510(19)	0.1444(2)	0.3655(2)	0.0161(6)	0.019(1)	0.018(1)	0.012(2)	0.002(1)	0.006(1)	-0.0008(9)
F13	4e	0.24608(17)	0.23650(19)	0.2466(2)	0.0208(6)	0.017(1)	0.021(1)	0.026(2)	0.0003(9)	0.010(1)	0.0014(8)
F14	4e	0.55056(18)	0.12702(19)	0.2265(2)	0.0160(5)	0.017(1)	0.0110(8)	0.019(1)	-0.0038(8)	0.0060(9)	0.0006(7)
Mn2	4e	0.61652(5)	0.29238(5)	0.25090(6)	0.00915(14)	0.0090(3)	0.0079(3)	0.0104(5)	0.0005(2)	0.0035(3)	0.0000(2)
F21	4e	0.6668(2)	0.2574(2)	0.3799(2)	0.0175(6)	0.019(1)	0.016(1)	0.015(2)	0.000(1)	0.003(1)	-0.0008(9)
F22	4e	0.5592(2)	0.3241(2)	0.1214(2)	0.0180(6)	0.017(1)	0.023(1)	0.013(2)	0.004(1)	0.005(1)	-0.0002(9)
F23	4e	0.76330(18)	0.2232(2)	0.2434(2)	0.0220(6)	0.017(1)	0.020(1)	0.031(2)	0.0029(9)	0.012(1)	0.0018(8)
F24	4e	0.45281(19)	0.33267(18)	0.2508(2)	0.0142(5)	0.0163(9)	0.0085(8)	0.016(1)	-0.0013(7)	0.0049(9)	0.0013(6)
Mn3	4e	0.11408(5)	0.29743(5)	0.25127(6)	0.00880(15)	0.0066(3)	0.0091(3)	0.0108(5)	0.0007(2)	0.0033(3)	0.0007(2)
F31	4e	0.0593(2)	0.3240(2)	0.1214(2)	0.0184(6)	0.019(1)	0.024(1)	0.011(2)	0.001(1)	0.005(1)	-0.001(1)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
F32	4e	0.1636(2)	0.2634(2)	0.3803(2)	0.0178(6)	0.018(1)	0.018(1)	0.015(2)	0.002(1)	0.003(1)	0.0008(9)
F33	4e	0.1602(2)	0.49316(19)	0.2799(2)	0.0175(5)	0.014(1)	0.016(1)	0.021(1)	0.0011(8)	0.005(1)	0.0004(7)
F34	4e	0.02997(18)	0.11472(19)	0.2271(2)	0.0159(5)	0.0164(9)	0.0112(9)	0.020(1)	-0.0008(7)	0.0069(9)	0.0023(6)
Mn4	4e	0.89280(5)	0.15907(5)	0.23466(6)	0.00929(15)	0.0073(3)	0.0089(3)	0.0119(5)	0.0008(2)	0.0039(3)	0.0003(2)
F41	4e	0.8373(2)	0.1825(2)	0.1049(2)	0.0206(6)	0.020(1)	0.022(1)	0.015(2)	0.002(1)	0.002(1)	-0.000(1)
F42	4e	0.95657(19)	0.1445(2)	0.3666(2)	0.0167(6)	0.019(1)	0.018(1)	0.014(2)	0.002(1)	0.008(1)	0.0002(9)
F43	4e	0.8402(2)	-0.03468(18)	0.2224(2)	0.0174(5)	0.016(1)	0.0126(9)	0.023(2)	-0.0011(8)	0.007(1)	0.0004(7)
F44	4e	0.97371(17)	0.34538(19)	0.2524(2)	0.0146(5)	0.015(1)	0.0129(9)	0.016(1)	0.0005(7)	0.0070(9)	0.0034(6)
N1	4e	1.0073(3)	0.3668(4)	0.4798(3)	0.0265(10)	0.041(2)	0.016(2)	0.014(3)	-0.002(2)	0.002(2)	0.009(2)
C11	4e	0.9029(4)	0.4368(4)	0.4343(4)	0.0223(11)	0.026(2)	0.012(2)	0.020(4)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.008(2)
C12	4e	0.8976(4)	0.5454(5)	0.4974(5)	0.0264(12)	0.017(2)	0.035(2)	0.027(4)	0.002(2)	0.008(2)	0.008(2)
N2	4e	0.4986(3)	0.3655(4)	0.4803(4)	0.0304(11)	0.043(2)	0.015(2)	0.022(3)	-0.004(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C21	4e	0.3993(3)	0.4453(4)	0.4339(4)	0.0219(11)	0.015(2)	0.028(2)	0.016(4)	0.005(2)	-0.003(2)	-0.004(2)
C22	4e	0.6002(4)	0.4429(5)	0.5022(5)	0.0284(13)	0.023(2)	0.033(2)	0.026(4)	-0.008(2)	0.005(2)	0.011(2)
N3	4e	0.3471(3)	0.4911(3)	0.0860(3)	0.0132(9)	0.008(2)	0.017(2)	0.010(3)	0.001(2)	-0.002(2)	-0.001(1)
C31	4e	0.2375(4)	0.4745(3)	0.0895(4)	0.0157(12)	0.018(3)	0.018(2)	0.013(4)	-0.001(2)	0.008(3)	0.000(1)
C32	4e	0.3462(4)	0.4525(4)	-0.0106(4)	0.0163(11)	0.011(2)	0.021(2)	0.018(4)	-0.001(2)	0.006(2)	0.003(2)
C33	4e	0.2616(4)	0.5272(4)	-0.0909(4)	0.0159(12)	0.016(2)	0.021(2)	0.012(4)	0.002(2)	0.007(3)	0.000(1)
C34	4e	0.1528(4)	0.5498(4)	0.0093(4)	0.0152(11)	0.014(2)	0.021(2)	0.012(4)	-0.001(2)	0.005(2)	0.002(2)
N4	4e	0.1526(3)	0.5097(3)	-0.0862(3)	0.0142(9)	0.015(2)	0.014(2)	0.011(3)	0.004(2)	0.002(2)	0.003(1)
H11	4e	1.0128	0.3049	0.4446	0.034(10)						
H12	4e	1.0051	0.3324	0.5306	0.034(10)						
H111	4e	0.9018	0.4710	0.3742	0.031(8)						
H112	4e	0.8466	0.3730	0.4181	0.031(8)						
H121	4e	0.8859	0.5128	0.5528	0.036(8)						

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H122	4e	0.8322	0.5960	0.4741	0.036(8)						
H21	4e	0.4974	0.3102	0.4380	0.10(2)						
H22	4e	0.4950	0.3310	0.5307	0.10(2)						
H211	4e	0.3405	0.3907	0.4327	0.023(8)						
H212	4e	0.4002	0.4657	0.3715	0.023(8)						
H221	4e	0.6544	0.3814	0.5380	0.042(9)						
H222	4e	0.5934	0.4678	0.4383	0.042(9)						
H31	4e	0.3920	0.4463	0.1312	0.023(10)						
H32	4e	0.3648	0.5695	0.0988	0.023(10)						
H311	4e	0.2465	0.5113	0.1511	0.019(8)						
H312	4e	0.2228	0.3839	0.0855	0.019(8)						
H321	4e	0.4187	0.4745	-0.0046	0.009(7)						
H322	4e	0.3310	0.3620	-0.0179	0.009(7)						
H331	4e	0.2648	0.5015	-0.1515	0.018(8)						
H332	4e	0.2809	0.6165	-0.0815	0.018(8)						
H341	4e	0.0838	0.5374	0.0148	0.019(8)						
H342	4e	0.1662	0.6407	0.0124	0.019(8)						
H41	4e	0.1078	0.5573	-0.1294	0.026(10)						
H42	4e	0.1338	0.4311	-0.0942	0.026(10)						

Tab. 75: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 1 /S10/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	4e	0.25986(3)	0.01349(2)	0.22260(2)	0.01084(6)	0.0112(1)	0.0098(1)	0.0114(1)	0.00031(7)	0.00023(6)	-0.00016(7)
P	4e	0.76213(5)	-0.04308(3)	0.21120(3)	0.01187(8)	0.0105(2)	0.0118(2)	0.0130(2)	-0.0005(1)	-0.0005(1)	-0.0007(1)
F1	4e	0.24386(15)	0.00554(9)	0.36626(7)	0.0271(2)	0.0262(5)	0.0423(6)	0.0129(4)	0.0006(4)	0.0015(3)	0.0092(4)
F2	4e	0.27217(15)	0.01818(9)	0.07573(7)	0.0273(2)	0.0277(5)	0.0398(6)	0.0144(4)	0.0050(4)	0.0024(3)	-0.0001(4)
F3	4e	0.25595(14)	-0.14121(8)	0.21705(7)	0.02261(19)	0.0255(5)	0.0124(4)	0.0302(5)	-0.0006(3)	0.0041(4)	-0.0003(3)
F4	4e	0.27317(15)	0.16834(8)	0.23212(10)	0.0314(2)	0.0275(5)	0.0112(4)	0.0560(7)	-0.0032(4)	0.0061(5)	-0.0009(4)
O1	4e	0.58440(15)	0.01772(10)	0.24768(9)	0.0210(2)	0.0116(5)	0.0253(5)	0.0263(5)	-0.0107(4)	0.0015(4)	-0.0004(4)
O2	4e	-0.06580(15)	0.03432(9)	0.19777(9)	0.0171(2)	0.0112(4)	0.0162(5)	0.0238(5)	0.0036(4)	0.0004(4)	-0.0018(4)
O3	4e	0.82979(19)	-0.13505(10)	0.29426(9)	0.0231(2)	0.0300(6)	0.0156(5)	0.0220(5)	0.0056(4)	-0.0084(4)	-0.0046(5)
O4	4e	0.70508(17)	-0.11046(9)	0.10593(9)	0.0193(2)	0.0260(6)	0.0172(5)	0.0145(5)	-0.0032(4)	-0.0003(4)	-0.0022(4)
N1	4e	-0.17251(19)	0.26328(11)	0.60218(9)	0.0162(2)	0.0169(6)	0.0182(6)	0.0130(5)	0.0004(4)	-0.0010(4)	0.0003(4)
N2	4e	-0.3340(2)	0.17838(11)	0.40004(10)	0.0193(3)	0.0254(7)	0.0160(6)	0.0159(6)	-0.0022(4)	-0.0019(5)	-0.0012(5)
C1	4e	-0.0489(2)	0.25547(14)	0.50874(12)	0.0191(3)	0.0143(6)	0.0264(7)	0.0166(6)	0.0023(5)	0.0017(5)	-0.0014(6)
C2	4e	-0.3871(2)	0.27770(14)	0.56577(12)	0.0200(3)	0.0152(6)	0.0234(7)	0.0212(7)	-0.0041(6)	0.0004(5)	0.0044(5)
C3	4e	-0.4590(2)	0.18372(13)	0.49299(12)	0.0190(3)	0.0162(7)	0.0183(7)	0.0221(7)	0.0013(5)	-0.0006(5)	-0.0020(5)
C4	4e	-0.1206(3)	0.16099(15)	0.43645(13)	0.0237(3)	0.0235(7)	0.0278(8)	0.0203(7)	-0.0044(6)	0.0048(6)	0.0062(6)
H5	4e	0.799(4)	-0.191(2)	0.279(2)	0.044(8)						
H6	4e	0.729(4)	-0.076(2)	0.051(2)	0.049(7)						
H1	4e	-0.132(3)	0.323(2)	0.6427(19)	0.037(6)						
H2	4e	-0.152(3)	0.2058(18)	0.6395(16)	0.021(5)						
H3	4e	-0.332(3)	0.2400(19)	0.3635(17)	0.028(5)						
H4	4e	-0.374(3)	0.120(2)	0.3545(18)	0.037(6)						
H11	4e	-0.060(3)	0.3231(17)	0.4729(15)	0.018(5)						
H12	4e	0.076(3)	0.2431(17)	0.5344(15)	0.020(5)						

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H22	4e	-0.459(3)	0.2791(19)	0.6251(18)	0.034(6)						
H21	4e	-0.403(3)	0.3456(18)	0.5283(16)	0.022(5)						
H31	4e	-0.588(3)	0.1956(17)	0.4645(16)	0.023(5)						
H32	4e	-0.446(3)	0.1165(17)	0.5276(15)	0.021(5)						
H41	4e	-0.038(4)	0.159(2)	0.3808(19)	0.039(6)						
H42	4e	-0.103(3)	0.0940(19)	0.4725(17)	0.031(6)						

Tab. 76: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_4$ -Typ 2 /S11/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	4e	0.27316(7)	0.26312(4)	0.20672(4)	0.0182(2)	0.0125(3)	0.0233(3)	0.0184(3)	0.0003(2)	0.0048(2)	0.0003(2)
P	4e	0.82661(12)	0.29415(7)	0.26822(7)	0.0226(3)	0.0108(4)	0.0303(5)	0.0255(5)	0.0016(4)	0.0047(3)	-0.0006(3)
F1	4e	0.3502(3)	0.12598(15)	0.23623(17)	0.0313(5)	0.040(1)	0.026(1)	0.034(1)	0.0009(9)	0.0208(9)	0.0065(9)
F2	4e	0.2058(3)	0.40302(16)	0.18107(18)	0.0364(5)	0.035(1)	0.027(1)	0.044(1)	0.0095(9)	0.010(1)	0.0054(9)
F3	4e	0.1860(3)	0.23710(18)	0.05425(16)	0.0351(5)	0.024(1)	0.056(1)	0.021(1)	-0.003(1)	0.0031(8)	0.0001(9)
F4	4e	0.3754(3)	0.29156(15)	0.35978(15)	0.0243(4)	0.025(1)	0.0265(9)	0.0214(9)	-0.0001(8)	0.0080(8)	-0.0005(8)
O1	4e	-0.0399(4)	0.2357(2)	0.2168(3)	0.0399(7)	0.022(1)	0.043(1)	0.060(2)	-0.016(1)	0.021(1)	-0.008(1)
O2	4e	0.5930(3)	0.3025(2)	0.20064(19)	0.0312(6)	0.012(1)	0.054(1)	0.026(1)	0.010(1)	0.0045(9)	-0.002(1)
O3	4e	0.8444(4)	0.2530(3)	0.3850(2)	0.0428(7)	0.022(1)	0.068(2)	0.032(2)	0.016(1)	0.001(1)	-0.007(1)
O4	4e	0.9165(4)	0.40956(19)	0.2934(2)	0.0331(6)	0.024(1)	0.026(1)	0.047(2)	-0.003(1)	0.009(1)	-0.000(1)
N1	4e	0.4777(5)	0.1117(2)	0.4867(3)	0.0289(7)	0.041(2)	0.021(1)	0.023(2)	0.003(1)	0.010(1)	0.004(1)
C1	4e	0.2864(5)	0.0411(3)	0.4475(3)	0.0302(8)	0.028(2)	0.030(2)	0.030(2)	0.000(2)	0.007(2)	0.004(2)
C2	4e	0.6748(6)	0.0575(3)	0.4847(3)	0.0314(8)	0.038(2)	0.031(2)	0.028(2)	0.002(2)	0.016(2)	-0.000(2)
N2	4e	0.4562(5)	-0.0083(3)	0.1018(3)	0.0320(7)	0.040(2)	0.028(2)	0.031(2)	0.003(1)	0.018(1)	0.013(1)
C3	4e	0.6330(6)	0.0576(3)	0.0939(3)	0.0358(9)	0.032(2)	0.031(2)	0.036(2)	-0.009(2)	0.001(2)	0.0010(2)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C4	4e	0.2810(6)	-0.0156(3)	-0.0080(3)	0.0337(8)	0.023(2)	0.036(2)	0.042(2)	0.005(2)	0.011(2)	0.002(2)
H5	4e	0.961(4)	0.267(4)	0.437(3)	0.055(14)						
H6	4e	0.988(8)	0.437(5)	0.257(4)	0.11(3)						
H1	4e	0.456(7)	0.169(4)	0.447(4)	0.044(8)						
H2	4e	0.503(7)	0.133(4)	0.556(4)	0.044(8)						
H11	4e	0.2561	0.0237	0.3699	0.036						
H12	4e	0.1625	0.0771	0.4534	0.036						
H21	4e	0.7972	0.1037	0.5142	0.038						
H22	4e	0.6592	0.0407	0.4085	0.038						
H3	4e	0.490(7)	-0.069(4)	0.122(4)	0.038(8)						
H4	4e	0.409(7)	0.020(3)	0.147(4)	0.038(8)						
H31	4e	0.7474	0.0598	0.1657	0.043						
H32	4e	0.5815	0.1283	0.0742	0.043						
H41	4e	0.2190	0.0530	-0.0304	0.040						
H42	4e	0.1691	-0.0614	-0.0022	0.040						

Tab. 77: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{pipzH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ /S12/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	2i	0.66776(4)	0.97139(3)	0.82615(2)	0.00948(7)	0.0064(1)	0.0131(1)	0.0098(1)	0.00322(9)	0.00188(8)	0.00433(9)
P1	2i	0.17979(7)	0.94017(5)	0.88873(4)	0.00983(9)	0.0074(2)	0.0121(2)	0.0104(2)	0.0027(1)	0.0017()	0.0039(1)
P2	2i	0.11661(9)	0.53971(6)	0.34604(4)	0.01722(11)	0.0185(2)	0.0153(2)	0.0151(2)	0.0030(2)	0.0038(2)	0.0021(2)
F1	2i	0.60863(18)	0.96088(14)	0.66403(9)	0.0178(2)	0.0141(5)	0.0279(6)	0.0127(5)	0.0052(4)	0.0028(4)	0.0090(4)
F2	2i	0.7685(2)	1.21451(13)	0.84995(10)	0.0208(2)	0.0292(6)	0.0151(5)	0.0211(5)	0.0053(4)	0.0094(5)	0.0090(5)
O9	2i	0.5285(2)	0.70867(16)	0.79090(13)	0.0178(3)	0.0131(6)	0.0154(6)	0.0216(7)	-0.0005(5)	0.0016(5)	0.0038(5)
O1	2i	-0.0265(2)	0.97517(15)	0.82212(11)	0.0147(2)	0.0090(5)	0.0232(6)	0.0140(6)	0.0053(5)	0.0031(4)	0.0078(5)
O2	2i	0.2844(2)	1.04218(14)	1.01243(11)	0.0137(2)	0.0134(6)	0.0155(6)	0.0107(5)	0.0019(4)	0.0017(4)	0.0038(5)
O3	2i	0.3569(2)	0.96954(17)	0.81373(11)	0.0180(3)	0.0099(6)	0.0338(7)	0.0144(6)	0.0074(5)	0.0048(5)	0.0108(5)
O4	2i	0.1061(3)	0.76883(16)	0.90245(13)	0.0224(3)	0.0281(7)	0.0127(6)	0.0211(7)	0.0047(5)	-0.0023(6)	0.0039(5)
O5	2i	-0.1223(3)	0.4570(2)	0.35844(14)	0.0330(4)	0.0167(7)	0.050(1)	0.0208(7)	0.0019(7)	0.0021(6)	0.0000(7)
O6	2i	0.1891(3)	0.45709(16)	0.24830(13)	0.0231(3)	0.0234(7)	0.0191(7)	0.0255(7)	0.0004(5)	0.0066(6)	0.0072(6)
O7	2i	0.2977(3)	0.5702(3)	0.46356(16)	0.0457(5)	0.0187(8)	0.081(2)	0.0211(8)	0.0100(9)	-0.0013(6)	-0.0025(8)
O8	2i	0.1295(5)	0.7044(2)	0.3256(2)	0.0563(7)	0.125(2)	0.0269(9)	0.046(1)	0.0198(8)	0.060(1)	0.038(1)
N1	2i	0.4333(3)	0.63649(18)	0.01763(15)	0.0167(3)	0.0189(7)	0.0141(7)	0.0201(8)	0.0051(6)	0.0060(6)	0.0084(6)
C1	2i	0.6392(3)	0.6268(2)	0.09934(17)	0.0192(4)	0.0200(9)	0.0152(8)	0.0205(9)	0.0023(7)	0.0003(7)	0.0068(7)
C2	2i	0.2573(3)	0.4793(2)	-0.03533(18)	0.0184(3)	0.0140(8)	0.0169(8)	0.0256(9)	0.0059(7)	0.0046(7)	0.0065(7)
N2	2i	0.2008(3)	0.9580(2)	0.53219(17)	0.0261(4)	0.0212(8)	0.043(1)	0.0186(8)	0.0050(7)	0.0021(7)	0.0206(8)
C3	2i	-0.0313(4)	0.8546(3)	0.5363(2)	0.0289(5)	0.038(1)	0.029(1)	0.028(1)	0.0106(9)	0.0146(9)	0.017(1)
C4	2i	0.2165(4)	1.1236(3)	0.5538(2)	0.0293(5)	0.0175(9)	0.034(1)	0.028(1)	-0.0031(9)	0.0028(8)	0.0020(8)
H91	2i	0.396(6)	0.662(3)	0.747(3)	0.037(8)						
H92	2i	0.603(5)	0.669(4)	0.765(3)	0.035(8)						
H4	2i	0.003(6)	0.699(4)	0.850(3)	0.043(9)						
H7	2i	0.253(7)	0.567(5)	0.518(4)	0.075(14)						

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H8	2i	0.151(6)	0.720(4)	0.273(3)	0.048(10)						
H11	2i	0.476(5)	0.675(3)	-0.039(2)	0.025(7)						
H12	2i	0.359(6)	0.692(4)	0.062(3)	0.043(8)						
H13	2i	0.755(5)	0.730(3)	0.132(2)	0.027(7)						
H14	2i	0.585(4)	0.589(3)	0.165(2)	0.023(6)						
H15	2i	0.201(5)	0.445(3)	0.022(2)	0.026(7)						
H16	2i	0.134(4)	0.493(3)	-0.090(2)	0.018(6)						
H17	2i	0.218(5)	0.929(3)	0.462(3)	0.028(7)						
H18	2i	0.312(7)	0.948(4)	0.583(3)	0.063(11)						
H19	2i	-0.032(6)	0.755(4)	0.520(3)	0.046(9)						
H20	2i	-0.042(6)	0.882(4)	0.613(3)	0.046(9)						
H21	2i	0.365(6)	1.200(4)	0.551(3)	0.059(10)						
H22	2i	0.204(5)	1.154(3)	0.632(3)	0.032(7)						

Tab. 78: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)F₂·H₂O /S13/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	4e	0.33449(4)	0.85823(3)	0.20664(2)	0.02074(7)	0.0173(1)	0.0208(1)	0.0242(1)	0.00063(9)	0.00411(8)	-0.00010(9)
P	4e	-0.15397(7)	0.91480(5)	0.22214(3)	0.02207(10)	0.0176(2)	0.0225(2)	0.0268(2)	-0.0000(2)	0.0056(1)	0.0008(2)
F1	4e	0.3517(2)	0.71524(12)	0.26203(7)	0.0353(3)	0.0320(6)	0.0299(6)	0.0439(6)	0.0127(5)	0.0069(5)	0.0005(5)
F2	4e	0.3599(2)	0.96171(12)	0.28774(6)	0.0328(2)	0.0344(6)	0.0348(6)	0.0290(5)	-0.0058(4)	0.0050(5)	-0.0004(5)
O1	4e	0.6471(2)	0.85217(19)	0.20407(10)	0.0364(3)	0.0213(7)	0.044(1)	0.0448(9)	-0.0106(7)	0.0074(6)	-0.0041(6)
O2	4e	0.0078(2)	0.84504(13)	0.19299(9)	0.0285(3)	0.0209(6)	0.0264(7)	0.0393(7)	-0.0053(5)	0.0079(5)	0.0007(5)
O3	4e	-0.1057(3)	0.93496(14)	0.31057(8)	0.0330(3)	0.0381(8)	0.0315(7)	0.0291(6)	0.0003(5)	0.0056(6)	-0.0062(6)
O4	4e	-0.1546(3)	1.04581(15)	0.18590(9)	0.0371(4)	0.052(1)	0.0268(7)	0.0361(7)	0.0039(5)	0.0188(7)	0.0093(7)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O5	4e	0.1407(3)	1.11595(16)	0.36317(10)	0.0380(3)	0.0415(9)	0.0297(8)	0.0442(8)	-0.0012(6)	0.0109(7)	-0.0008(6)
N1	4e	0.2951(2)	0.99909(14)	0.13057(8)	0.0235(3)	0.0225(7)	0.0227(7)	0.0255(6)	0.0012(5)	0.0050(5)	-0.0005(5)
N2	4e	0.3068(2)	0.76419(14)	0.10614(8)	0.0246(3)	0.0214(7)	0.0223(7)	0.0306(7)	-0.0018(5)	0.0061(5)	0.0000(5)
C1	4e	0.2883(3)	1.11709(17)	0.14937(11)	0.0293(4)	0.0310(9)	0.0241(9)	0.0331(8)	-0.0016(6)	0.0066(7)	-0.0023(6)
C2	4e	0.2621(4)	1.2084(2)	0.09526(13)	0.0390(4)	0.045(1)	0.026(1)	0.047(1)	0.0025(8)	0.0091(9)	0.0000(8)
C3	4e	0.2397(5)	1.1776(2)	0.01933(13)	0.0418(5)	0.055(1)	0.032(1)	0.039(1)	0.0129(8)	0.008(1)	0.005(1)
C4	4e	0.2443(4)	1.0545(2)	-0.00055(11)	0.0382(5)	0.047(1)	0.040(1)	0.0264(8)	0.0041(7)	0.0023(8)	0.003(1)
C5	4e	0.2724(3)	0.96655(18)	0.05595(9)	0.0272(3)	0.0261(8)	0.0276(9)	0.0272(7)	-0.0010(6)	0.0028(6)	0.0016(6)
C6	4e	0.2794(3)	0.83429(17)	0.04239(10)	0.0275(3)	0.0246(8)	0.0289(9)	0.0288(7)	-0.0018(6)	0.0044(6)	-0.0007(6)
C7	4e	0.2621(4)	0.7807(2)	-0.02902(12)	0.0408(5)	0.050(1)	0.040(1)	0.0310(8)	-0.0089(8)	0.0036(9)	-0.000(1)
C8	4e	0.2711(5)	0.6553(2)	-0.03502(13)	0.0457(6)	0.055(1)	0.041(1)	0.039(1)	-0.0172(9)	0.004(1)	-0.003(1)
C9	4e	0.2992(5)	0.5855(2)	0.02965(14)	0.0434(5)	0.051(1)	0.028(1)	0.054(1)	-0.0113(9)	0.017(1)	-0.003(1)
C10	4e	0.3189(3)	0.64306(19)	0.10050(13)	0.0338(4)	0.034(1)	0.0247(9)	0.045(1)	-0.0002(7)	0.0120(8)	-0.0007(6)
H3	4e	-0.024(6)	0.990(3)	0.3175(18)	0.045(9)						
H4	4e	-0.222(10)	1.088(4)	0.2053(19)	0.058(11)						
H1	4e	0.227(11)	1.088(4)	0.345(2)	0.055(7)						
H2	4e	0.100(10)	1.180(4)	0.3422(18)	0.055(7)						
H1A	4e	0.3017	1.1383	0.2006	0.045(3)						
H2A	4e	0.2596	1.2901	0.1099	0.045(3)						
H3A	4e	0.2218	1.2381	-0.0181	0.045(3)						
H4A	4e	0.2286	1.0317	-0.0516	0.045(3)						
H7A	4e	0.2445	0.8292	-0.0726	0.045(3)						
H8A	4e	0.2582	0.6184	-0.0827	0.045(3)						
H9A	4e	0.3052	0.5005	0.0265	0.045(3)						
H10A	4e	0.3409	0.5958	0.1446	0.045(3)						

Tab. 79: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 2,2'-bipyMn(H₂PO₄)₂F /S14/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	2i	0.70574(4)	0.75921(2)	0.69617(2)	0.01235(9)	0.0137(1)	0.0099(1)	0.0137(2)	0.0040(1)	0.0017(1)	0.00125(9)
P1	2i	1.19654(6)	0.69283(4)	0.65817(4)	0.01491(11)	0.0141(2)	0.0146(2)	0.0166(2)	0.0054(2)	0.0020(2)	0.0025(2)
P2	2i	0.67323(7)	0.58367(4)	0.87916(5)	0.01771(11)	0.0190(2)	0.0185(2)	0.0186(2)	0.0111(2)	0.0007(2)	-0.0010(2)
F	2i	0.66251(17)	0.59080(10)	0.59044(11)	0.0241(2)	0.0319(6)	0.0134(5)	0.0240(6)	0.0015(4)	0.0005(5)	0.0023(4)
O1	2i	1.02140(19)	0.77156(13)	0.68974(13)	0.0219(3)	0.0159(6)	0.0218(6)	0.0293(7)	0.0085(5)	0.0049(5)	0.0052(5)
O2	2i	1.39505(19)	0.77311(13)	0.70711(13)	0.0215(3)	0.0157(6)	0.0206(6)	0.0287(7)	0.0082(5)	0.0023(5)	0.0013(5)
O3	2i	1.1868(3)	0.63042(15)	0.51011(14)	0.0290(3)	0.0454(9)	0.0228(7)	0.0184(7)	0.0024(6)	0.0013(7)	0.0140(6)
O4	2i	1.1680(2)	0.57372(13)	0.71657(14)	0.0242(3)	0.0204(6)	0.0233(7)	0.0339(8)	0.0173(6)	-0.0018(6)	-0.0006(5)
O5	2i	0.4588(2)	0.52027(14)	0.84921(13)	0.0242(3)	0.0222(6)	0.0297(7)	0.0250(7)	0.0176(6)	-0.0030(6)	-0.0051(5)
O6	2i	0.7193(2)	0.71418(12)	0.85250(12)	0.0199(3)	0.0260(6)	0.0171(6)	0.0185(6)	0.0088(5)	0.0032(5)	0.0008(5)
O7	2i	0.7334(2)	0.61238(16)	1.02289(15)	0.0321(4)	0.0340(8)	0.0414(9)	0.0238(8)	0.0211(7)	-0.0070(7)	-0.0162(7)
O8	2i	0.8135(3)	0.48215(15)	0.80142(18)	0.0330(4)	0.0336(8)	0.0219(7)	0.0506(11)	0.0193(7)	0.0151(8)	0.0083(6)
N1	2i	0.7107(2)	0.83862(14)	0.54854(15)	0.0170(3)	0.0174(7)	0.0158(7)	0.0186(8)	0.0061(6)	0.0022(6)	0.0027(5)
N2	2i	0.7447(2)	0.95484(14)	0.79283(14)	0.0162(3)	0.0175(6)	0.0135(6)	0.0170(7)	0.0042(5)	0.0016(6)	0.0014(5)
C5	2i	0.7432(2)	0.97184(17)	0.58210(17)	0.0163(3)	0.0142(7)	0.0159(8)	0.0197(9)	0.0065(7)	0.0027(7)	0.0023(6)
C6	2i	0.7610(2)	1.03780(16)	0.72059(18)	0.0165(3)	0.0146(7)	0.0144(7)	0.0211(9)	0.0060(6)	0.0021(7)	0.0016(6)
C3	2i	0.7404(3)	0.9627(2)	0.3623(2)	0.0257(4)	0.0269(9)	0.032(1)	0.024(1)	0.0165(8)	0.0037(8)	0.0054(8)
C7	2i	0.7906(3)	1.17331(18)	0.7774(2)	0.0243(4)	0.0298(9)	0.0138(8)	0.029(1)	0.0058(7)	0.0003(8)	0.0013(7)
C2	2i	0.7064(3)	0.8265(2)	0.3294(2)	0.0276(4)	0.034(1)	0.031(1)	0.0175(9)	0.0055(8)	0.0029(9)	0.0063(8)
C4	2i	0.7589(3)	1.03660(18)	0.4903(2)	0.0218(4)	0.0215(8)	0.0211(9)	0.027(1)	0.0126(7)	0.0024(8)	0.0026(7)
C1	2i	0.6919(3)	0.76730(19)	0.42552(19)	0.0243(4)	0.032(1)	0.0198(9)	0.0204(9)	0.0040(7)	0.0021(8)	0.0047(7)
C10	2i	0.7565(3)	1.00369(19)	0.91986(19)	0.0276(4)	0.043(1)	0.0206(9)	0.018(1)	0.0046(7)	0.0032(9)	0.0035(8)
C8	2i	0.8047(4)	1.2237(2)	0.9089(2)	0.0326(5)	0.045(1)	0.0148(9)	0.032(1)	-0.0008(8)	-0.001(1)	0.0028(8)
C9	2i	0.7864(4)	1.1384(2)	0.9813(2)	0.0388(6)	0.068(2)	0.023(1)	0.019(1)	-0.0025(8)	0.000(1)	0.003(1)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
H3O	2i	1.236(4)	0.568(3)	0.488(3)	0.040(8)						
H4O	2i	1.274(4)	0.558(3)	0.755(3)	0.045(8)						
H7O	2i	0.677(4)	0.571(3)	1.056(3)	0.038(8)						
H8O	2i	0.906(5)	0.509(3)	0.779(3)	0.052(10)						
H3	2i	0.746(3)	1.004(2)	0.298(2)	0.023(6)						
H1	2i	0.670(4)	0.676(3)	0.411(2)	0.029(6)						
H10	2i	0.747(4)	0.940(2)	0.961(2)	0.027(6)						
H4	2i	0.783(4)	1.130(3)	0.513(2)	0.034(7)						
H8	2i	0.822(4)	1.313(3)	0.948(2)	0.034(7)						
H7	2i	0.801(3)	1.224(2)	0.722(2)	0.023(6)						
H9	2i	0.790(5)	1.171(3)	1.074(3)	0.053(8)						
H2	2i	0.698(4)	0.777(3)	0.247(3)	0.043(7)						

Tab. 80: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $(\text{DABCOH}_2)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}_8]$ /S15/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	4e	0.10084(2)	0.46851(2)	0.13677(2)	0.01197(7)	0.0121(1)	0.0116(1)	0.0121(1)	0.00069(7)	0.00069(7)	0.00039(7)
P	4e	0.32027(4)	0.56929(3)	0.40304(4)	0.01449(9)	0.0135(2)	0.0158(2)	0.0137(2)	0.0004(1)	-0.0019(1)	-0.0002(1)
F1	4e	0.25867(11)	0.46779(8)	0.03871(10)	0.0210(2)	0.0174(4)	0.0245(5)	0.0218(5)	0.0018(4)	0.0060(4)	0.0008(4)
F2	4e	-0.06119(10)	0.46689(8)	0.22805(10)	0.0205(2)	0.0172(4)	0.0220(5)	0.0229(5)	-0.0014(4)	0.0061(4)	-0.0010(4)
F3	4e	0.14586(11)	0.33231(8)	0.20138(10)	0.0217(2)	0.0279(5)	0.0158(4)	0.0214(5)	0.0044(4)	0.0013(4)	0.0045(4)
F4	4e	0.03762(10)	0.59635(7)	0.04293(9)	0.01690(18)	0.0193(4)	0.0131(4)	0.0177(4)	0.0013(3)	-0.0027(3)	0.0003(3)
O1	4e	0.32025(13)	0.48790(11)	0.51540(13)	0.0250(3)	0.0187(6)	0.0274(6)	0.0286(6)	0.0129(5)	-0.0006(5)	-0.0024(5)
O2	4e	0.19358(12)	0.56680(10)	0.29761(12)	0.0199(2)	0.0172(5)	0.0207(6)	0.0205(5)	-0.0053(4)	-0.0062(4)	0.0025(4)
O3	4e	0.46023(14)	0.56213(11)	0.32547(13)	0.0233(3)	0.0170(6)	0.0336(7)	0.0195(6)	0.0035(5)	0.0024(5)	0.0036(5)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O4	4e	0.32288(15)	0.68234(11)	0.47521(13)	0.0229(3)	0.0320(7)	0.0199(6)	0.0164(5)	-0.0039(5)	-0.0012(5)	-0.0026(5)
N1	4e	0.21567(16)	0.16558(11)	0.59255(14)	0.0184(3)	0.0213(6)	0.0157(6)	0.0189(6)	0.0001(5)	0.0060(5)	0.0055(5)
N2	4e	0.04649(15)	0.30456(12)	0.66360(15)	0.0200(3)	0.0195(7)	0.0213(7)	0.0196(6)	-0.0001(5)	0.0035(5)	0.0085(5)
C1	4e	0.1930(2)	0.32739(14)	0.72949(19)	0.0231(3)	0.0264(8)	0.0187(7)	0.0240(8)	-0.0043(6)	0.0008(6)	-0.0018(6)
C2	4e	0.2922(2)	0.2411(2)	0.6884(4)	0.0568(9)	0.0218(9)	0.037(1)	0.108(2)	-0.036(1)	-0.023(1)	0.0103(9)
C3	4e	-0.00241(19)	0.19740(16)	0.7100(2)	0.0252(3)	0.0181(8)	0.0296(9)	0.0287(9)	0.0021(7)	0.0076(6)	-0.0019(6)
C4	4e	0.1008(2)	0.11379(16)	0.6640(3)	0.0412(6)	0.036(1)	0.0196(9)	0.071(2)	0.0073(9)	0.029(1)	-0.0002(8)
C5	4e	0.0509(2)	0.30686(17)	0.51019(18)	0.0277(4)	0.0307(9)	0.034(1)	0.0177(7)	0.0055(7)	-0.0017(7)	0.0122(8)
C6	4e	0.1566(4)	0.2235(2)	0.4699(2)	0.0568(9)	0.095(2)	0.062(2)	0.0157(8)	0.0127(9)	0.016(1)	0.052(2)
H11	4e	0.220(3)	0.395(2)	0.698(3)	0.036(7)						
H12	4e	0.188(3)	0.331(2)	0.828(3)	0.043(7)						
H21	4e	0.3726	0.2730	0.6443	0.068						
H22	4e	0.3310	0.2026	0.7704	0.068						
H31	4e	-0.097(3)	0.186(2)	0.674(3)	0.042(7)						
H32	4e	0.000(3)	0.201(2)	0.807(3)	0.039(7)						
H41	4e	0.1428	0.0744	0.7440	0.049						
H42	4e	0.0491	0.0629	0.6021	0.049						
H51	4e	-0.038(3)	0.293(2)	0.475(3)	0.040(7)						
H52	4e	0.082(3)	0.374(2)	0.489(3)	0.048(8)						
H61	4e	0.1084	0.1732	0.4048	0.068						
H62	4e	0.2346	0.2579	0.4248	0.068						
H1	4e	0.270(3)	0.116(2)	0.568(3)	0.039(7)						
H2	4e	-0.011(3)	0.351(2)	0.688(3)	0.039(7)						
H3	4e	0.525(4)	0.546(3)	0.374(3)	0.059(10)						
H4	4e	0.337(3)	0.725(2)	0.428(3)	0.039(8)						

Tab. 81: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{Na}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /S16/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	2a	0.0000	0.0000	0.0000	0.00650(14)	0.0077(2)	0.0064(2)	0.0051(2)	0.00017(8)	-0.0006(1)	-0.00035(8)
Na1	2e	0.16368(16)	0.2500	-0.44872(13)	0.0172(2)	0.0279(4)	0.0144(4)	0.0092(4)	0.000	0.0014(3)	0.000
Na2	2e	0.49890(14)	0.2500	0.12569(13)	0.0161(2)	0.0120(4)	0.0252(4)	0.0111(4)	0.000	0.0009(3)	0.000
F1	4f	0.18902(15)	0.05543(11)	0.27037(12)	0.0137(2)	0.0168(4)	0.0133(4)	0.0099(4)	-0.0024(3)	-0.0043(3)	0.0014(3)
F2	4f	0.26451(14)	0.06154(11)	-0.15364(13)	0.01346(19)	0.0126(3)	0.0143(4)	0.0140(4)	0.0025(3)	0.0039(3)	-0.0001(3)
F3	2e	-0.14081(19)	0.2500	-0.03190(18)	0.0113(2)	0.0120(5)	0.0071(5)	0.0143(5)	0.000	-0.0006(4)	0.000
O	2e	0.6405(3)	0.2500	-0.4904(3)	0.0216(3)	0.0366(9)	0.0144(7)	0.0117(7)	0.000	-0.0078(6)	0.000
H	4f	0.675(4)	0.335(3)	-0.420(4)	0.033(6)						

Tab. 82: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{Na}_7[\text{Mn}_5\text{F}_{13}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ **150 K** /S17/ und 295 K /S17a/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	12g	0.24271(3)	0.12597(4)	0.12517(3)	0.00932(9)	0.0095(2)	0.0078(2)	0.0113(2)	-0.0000(2)	0.0000(2)	0.0049(1)
		0.24271(3)	0.12605(4)	0.12522(3)	0.01179(9)	0.0137(2)	0.0111(2)	0.0117(2)	0.0005(2)	0.0001(2)	0.0070(1)
Mn2	4d	0.3333	0.6667	0.21967(3)	0.00595(16)	0.0064(2)	0.0064(2)	0.0050(4)	0.000	0.000	0.0032(1)
		0.3333	0.6667	0.21932(4)	0.00877(16)	0.0093(2)	0.0093(2)	0.0076(4)	0.000	0.000	0.0047(1)
Mn3	4d	0.3333	0.6667	0.03223(4)	0.00673(16)	0.0071(2)	0.0071(2)	0.0059(4)	0.000	0.000	0.0036(1)
		0.3333	0.6667	0.03254(4)	0.00977(17)	0.0103(2)	0.0103(2)	0.0088(4)	0.000	0.000	0.0051(1)
P	12g	0.18989(6)	0.39803(5)	0.12574(5)	0.00696(11)	0.0076(2)	0.0063(2)	0.0069(3)	0.0008(3)	0.0016(3)	0.0034(2)
		0.18969(6)	0.39777(5)	0.12566(5)	0.00936(11)	0.0102(2)	0.0085(2)	0.0087(3)	0.0007(3)	0.0012(3)	0.0042(2)
Na1	2a	0.0000	0.0000	0.2500	0.0256(8)	0.023(1)	0.023(1)	0.032(3)	0.000	0.000	0.0113(5)
		0.0000	0.0000	0.2500	0.0383(11)	0.033(1)	0.033(1)	0.048(3)	0.000	0.000	0.0167(7)
Na2	2b	0.0000	0.0000	0.0000	0.0141(6)	0.0113(8)	0.0113(8)	0.020(2)	0.000	0.000	0.0056(4)
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0217(7)	0.0182(9)	0.0182(9)	0.029(2)	0.000	0.000	0.0091(5)
Na3	6f	0.0000	0.37901(13)	0.2500	0.0134(3)	0.0113(7)	0.0109(5)	0.0182(8)	0.0013(3)	0.0027(6)	0.0056(3)
		0.0000	0.37864(14)	0.2500	0.0198(3)	0.0172(7)	0.0162(5)	0.0264(9)	0.0017(3)	0.0033(6)	0.0086(4)
Na4	12g	0.36492(12)	0.03745(12)	0.00689(5)	0.0146(2)	0.0113(5)	0.0146(5)	0.0166(6)	0.0004(4)	0.0015(4)	0.0055(4)
		0.36449(13)	0.03696(13)	0.00686(5)	0.0209(2)	0.0166(5)	0.0233(5)	0.0209(6)	0.0010(4)	0.0015(4)	0.0086(5)
Na5	6f	0.31032(14)	0.31032(14)	0.2500	0.0160(3)	0.0145(5)	0.0145(5)	0.0179(8)	-0.0020(3)	0.0020(3)	0.0063(6)
		0.31130(15)	0.31130(15)	0.2500	0.0220(4)	0.0212(6)	0.0212(6)	0.0219(9)	-0.0018(3)	0.0018(3)	0.0094(7)
F1	4c	0.0000	0.0000	0.1273(2)	0.0175(5)	0.0087(6)	0.0087(6)	0.035(2)	0.000	0.000	0.0043(3)
		0.0000	0.0000	0.1273(2)	0.0214(5)	0.0122(6)	0.0122(6)	0.040(2)	0.000	0.000	0.0061(3)
F2	12g	0.24173(18)	0.08468(18)	0.20347(8)	0.0149(3)	0.0187(8)	0.0142(7)	0.0129(9)	0.0012(6)	0.0010(6)	0.0091(7)
		0.24184(19)	0.08524(19)	0.20329(8)	0.0201(3)	0.0290(9)	0.0209(8)	0.013(1)	0.0026(6)	0.0005(7)	0.0148(7)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
F3	12g	0.22861(17)	0.15918(16)	0.04676(8)	0.0142(3)	0.0159(7)	0.0123(7)	0.0143(9)	-0.0010(6)	-0.0030(6)	0.0069(6)
		<i>0.22896(18)</i>	<i>0.15888(17)</i>	<i>0.04704(8)</i>	<i>0.0190(3)</i>	<i>0.0234(8)</i>	<i>0.0180(8)</i>	<i>0.015(1)</i>	<i>-0.0002(7)</i>	<i>-0.0033(6)</i>	<i>0.0101(7)</i>
F4	12g	0.16669(19)	0.62218(18)	0.26996(8)	0.0157(3)	0.0185(8)	0.0144(7)	0.0168(9)	-0.0058(6)	-0.0051(6)	0.0102(7)
		<i>0.16724(19)</i>	<i>0.62188(19)</i>	<i>0.26956(8)</i>	<i>0.0214(4)</i>	<i>0.0233(8)</i>	<i>0.0211(8)</i>	<i>0.022(1)</i>	<i>-0.0055(7)</i>	<i>-0.0035(7)</i>	<i>0.0128(7)</i>
F5	12g	0.16428(18)	0.55033(18)	-0.01779(8)	0.0156(3)	0.0192(8)	0.0156(8)	0.0140(9)	0.0012(6)	0.0058(7)	0.0102(6)
		<i>0.16480(19)</i>	<i>0.5512(2)</i>	<i>-0.01749(8)</i>	<i>0.0219(4)</i>	<i>0.0238(8)</i>	<i>0.0233(9)</i>	<i>0.019(1)</i>	<i>-0.0018(7)</i>	<i>0.0049(7)</i>	<i>0.0124(7)</i>
O1	12g	0.03449(19)	0.3008(2)	0.10137(10)	0.0129(4)	0.0077(8)	0.0124(8)	0.016(1)	0.0031(7)	-0.0005(7)	0.0028(6)
		<i>0.0341(2)</i>	<i>0.3007(2)</i>	<i>0.10176(9)</i>	<i>0.0171(4)</i>	<i>0.0117(8)</i>	<i>0.0158(8)</i>	<i>0.018(1)</i>	<i>0.0036(7)</i>	<i>-0.0012(7)</i>	<i>0.0027(7)</i>
O2	12g	0.2418(2)	0.2967(2)	0.15150(9)	0.0128(4)	0.0149(9)	0.0115(8)	0.015(1)	-0.0006(7)	-0.0011(7)	0.0090(7)
		<i>0.2419(2)</i>	<i>0.2968(2)</i>	<i>0.15117(9)</i>	<i>0.0170(4)</i>	<i>0.0223(9)</i>	<i>0.0160(9)</i>	<i>0.018(1)</i>	<i>-0.0012(7)</i>	<i>-0.0026(8)</i>	<i>0.0135(8)</i>
O3	12g	0.1867(2)	0.49336(19)	0.17508(8)	0.0103(4)	0.0133(8)	0.0098(8)	0.008(1)	0.0000(7)	0.0038(7)	0.0062(7)
		<i>0.1875(2)</i>	<i>0.4933(2)</i>	<i>0.17496(8)</i>	<i>0.0147(4)</i>	<i>0.0184(9)</i>	<i>0.0137(8)</i>	<i>0.012(1)</i>	<i>-0.0020(7)</i>	<i>0.0038(7)</i>	<i>0.0082(7)</i>
O4	12g	0.2896(2)	0.48731(19)	0.07569(9)	0.0108(4)	0.0113(8)	0.0098(8)	0.010(1)	-0.0007(7)	0.0035(6)	0.0044(7)
		<i>0.2880(2)</i>	<i>0.4868(2)</i>	<i>0.07565(9)</i>	<i>0.0152(4)</i>	<i>0.0172(9)</i>	<i>0.0136(8)</i>	<i>0.013(1)</i>	<i>0.0013(7)</i>	<i>0.0049(7)</i>	<i>0.0066(7)</i>
O5	12g	0.47982(18)	0.25955(19)	0.12257(13)	0.0139(3)	0.0111(7)	0.0166(8)	0.0108(9)	-0.0004(9)	0.0008(9)	0.0045(6)
		<i>0.47986(19)</i>	<i>0.2599(2)</i>	<i>0.12243(14)</i>	<i>0.0209(4)</i>	<i>0.0161(8)</i>	<i>0.0244(9)</i>	<i>0.018(1)</i>	<i>-0.000(1)</i>	<i>0.001(1)</i>	<i>0.0068(7)</i>
H1	12g	0.514(5)	0.313(5)	0.0934(15)	0.036(7)						
		<i>0.518(5)</i>	<i>0.322(5)</i>	<i>0.0949(17)</i>	<i>0.048(8)</i>						
H2	12g	0.509(5)	0.316(5)	0.1505(16)	0.036(7)						
		<i>0.498(6)</i>	<i>0.310(5)</i>	<i>0.1516(16)</i>	<i>0.048(8)</i>						

Tab. 83: Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S18/, $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S19/ und $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2(\text{HPO}_4)]$ /S20/

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	1a	0.0	0.0	0.0	0.00919(7)	0.0088(1)	0.0091(1)	0.0094(1)	0.00087(9)	0.0021(1)	0.0000(1)
Mn2	1g	0.0	0.5	0.5	0.00911(7)	0.0086(1)	0.0096(1)	0.0090(1)	-0.00063(9)	0.0011(1)	0.0010(1)
Fe	2a	0.0	0.0	0.0	0.01116(13)	0.0122(2)	0.0112(2)	0.0099(2)	0.0005(1)	-0.0012(1)	0.0007(1)
<i>Mn</i>	<i>2a</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.00857(15)</i>	<i>0.0074(2)</i>	<i>0.0097(2)</i>	<i>0.0086(2)</i>	<i>0.0010(2)</i>	<i>-0.0023(2)</i>	<i>0.0013(2)</i>
P1	2i	0.49698(7)	0.24051(4)	0.08883(3)	0.01007(8)	0.0089(2)	0.0098(2)	0.0114(2)	-0.0006(1)	0.00072(12)	-0.0003(1)
P2	2i	0.52350(7)	0.74383(4)	0.41189(3)	0.00992(8)	0.0087(2)	0.0091(2)	0.0118(2)	0.0005(1)	0.00037(12)	-0.0003(1)
P	4e	0.51571(9)	0.24028(6)	0.08597(4)	0.01058(14)	0.0107(2)	0.0100(2)	0.0109(2)	-0.0008(2)	-0.0000(2)	0.0003(2)
<i>P</i>	<i>4e</i>	<i>0.53717(13)</i>	<i>0.24933(8)</i>	<i>0.09028(6)</i>	<i>0.0095(2)</i>	<i>0.0074(3)</i>	<i>0.0096(3)</i>	<i>0.0116(3)</i>	<i>-0.0013(2)</i>	<i>-0.0020(2)</i>	<i>0.0001(2)</i>
F1	2i	-0.1621(2)	-0.08529(11)	0.14453(8)	0.0151(2)	0.0153(4)	0.0162(4)	0.0134(4)	0.0029(3)	0.0034(3)	-0.0009(3)
F2	2i	0.1778(2)	0.40747(11)	0.35884(8)	0.0151(2)	0.0148(4)	0.0162(4)	0.0138(4)	-0.0026(3)	0.0025(3)	0.0019(3)
F	4e	0.1774(3)	-0.09145(15)	0.14854(11)	0.0165(3)	0.0180(6)	0.0182(6)	0.0130(5)	0.0031(4)	-0.0025(4)	0.0022(4)
<i>F</i>	<i>4e</i>	<i>0.1652(3)</i>	<i>-0.0968(2)</i>	<i>0.14669(15)</i>	<i>0.0152(3)</i>	<i>0.0118(7)</i>	<i>0.0204(7)</i>	<i>0.0135(7)</i>	<i>0.0053(6)</i>	<i>-0.0033(5)</i>	<i>0.0032(6)</i>
O1	2i	0.2931(2)	0.11274(13)	0.11633(10)	0.0152(2)	0.0133(5)	0.0157(5)	0.0166(5)	0.0011(4)	0.0019(4)	-0.0038(4)
O5	2i	0.2741(2)	0.70118(13)	0.49024(10)	0.0147(2)	0.0121(5)	0.0142(5)	0.0176(5)	-0.0011(4)	0.0045(4)	-0.0027(4)
O1	4e	0.2580(3)	0.19085(17)	0.01023(13)	0.0144(3)	0.0144(6)	0.0126(6)	0.0159(6)	0.0008(5)	-0.0040(5)	-0.0022(5)
<i>O1</i>	<i>4e</i>	<i>0.3085(4)</i>	<i>0.1951(2)</i>	<i>-0.0040(2)</i>	<i>0.0127(4)</i>	<i>0.0106(8)</i>	<i>0.0145(8)</i>	<i>0.0129(8)</i>	<i>-0.0005(7)</i>	<i>-0.0036(6)</i>	<i>-0.0019(7)</i>
O2	2i	0.7555(2)	0.18984(13)	0.01061(10)	0.0138(2)	0.0130(5)	0.0120(5)	0.0159(5)	0.0007(4)	0.0036(4)	0.0015(4)
O6	2i	0.7478(2)	0.61062(13)	0.39197(10)	0.0134(2)	0.0130(5)	0.0139(5)	0.0131(4)	-0.0007(4)	-0.0004(4)	0.0034(4)
O2	4e	0.7337(3)	0.11142(18)	0.10719(13)	0.0148(3)	0.0149(6)	0.0148(6)	0.0146(6)	0.0004(5)	0.0003(5)	0.0045(5)
<i>O2</i>	<i>4e</i>	<i>0.7638(4)</i>	<i>0.1219(2)</i>	<i>0.1235(2)</i>	<i>0.0130(4)</i>	<i>0.0121(8)</i>	<i>0.0127(8)</i>	<i>0.0142(8)</i>	<i>0.0012(7)</i>	<i>-0.0021(6)</i>	<i>0.0036(7)</i>
O3	2i	0.3540(2)	0.38830(14)	0.02743(12)	0.0178(2)	0.0139(5)	0.0126(5)	0.0268(6)	0.0041(4)	-0.0019(4)	0.0016(4)
O7	2i	0.6593(3)	0.89483(14)	0.45887(12)	0.0177(2)	0.0143(5)	0.0121(5)	0.0269(6)	-0.0049(4)	0.0014(4)	-0.0028(4)
O3	4e	0.6517(3)	0.38857(18)	0.02925(16)	0.0187(3)	0.0158(7)	0.0129(7)	0.0274(8)	0.0038(6)	0.0015(6)	-0.0016(5)

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
<i>O3</i>	<i>4e</i>	<i>0.6857(4)</i>	<i>0.4065(2)</i>	<i>0.0402(2)</i>	<i>0.0170(4)</i>	<i>0.0120(9)</i>	<i>0.0114(8)</i>	<i>0.028(1)</i>	<i>0.0053(8)</i>	<i>-0.0058(8)</i>	<i>-0.0012(7)</i>
O4	2i	0.6191(3)	0.3009(2)	0.21462(11)	0.0207(2)	0.0181(6)	0.0287(6)	0.0155(5)	-0.0088(4)	-0.0021(4)	0.0001(5)
O8	2i	0.4124(3)	0.7861(2)	0.27801(11)	0.0205(2)	0.0167(6)	0.0284(6)	0.0168(5)	0.0090(5)	-0.0036(4)	-0.0034(5)
O4	4e	0.4058(3)	0.2925(2)	0.21534(14)	0.0213(3)	0.0181(7)	0.0311(9)	0.0149(7)	-0.0110(6)	0.0026(5)	-0.0026(6)
<i>O4</i>	<i>4e</i>	<i>0.3761(4)</i>	<i>0.2909(3)</i>	<i>0.2227(2)</i>	<i>0.0212(4)</i>	<i>0.0149(9)</i>	<i>0.034(1)</i>	<i>0.0150(9)</i>	<i>-0.0102(8)</i>	<i>-0.0001(7)</i>	<i>-0.0004(9)</i>
K1	2i	0.00671(7)	0.09952(4)	0.33442(3)	0.01873(8)	0.0204(2)	0.0209(2)	0.0151(2)	-0.0010(1)	0.00152(12)	-0.0050(1)
K2	2i	0.00948(8)	0.60051(4)	0.16652(3)	0.01927(8)	0.0216(2)	0.0205(2)	0.0151(2)	0.0013(1)	0.00149(12)	0.0037(1)
K	4e	0.00602(10)	0.10137(6)	0.33246(4)	0.02109(14)	0.0249(3)	0.0227(3)	0.0156(2)	-0.0015(2)	-0.0002(2)	0.0047(2)
<i>Na</i>	<i>4e</i>	<i>0.0277(3)</i>	<i>0.1155(2)</i>	<i>0.33612(12)</i>	<i>0.0261(3)</i>	<i>0.0236(6)</i>	<i>0.0315(7)</i>	<i>0.0232(6)</i>	<i>0.0029(5)</i>	<i>-0.0034(5)</i>	<i>0.0052(5)</i>
H1	2i	0.5079(58)	0.3327(34)	0.2633(25)	0.040(8)						
H3	2i	0.5090(57)	0.8281(33)	0.2370(25)	0.035(7)						
H1	4e	0.530(6)	0.335(4)	0.256(3)	0.032(9)						
<i>H1</i>	<i>4e</i>	<i>0.4737(91)</i>	<i>0.3401(53)</i>	<i>0.2773(45)</i>	<i>0.039(12)</i>						
H2	2i *	0.451(11)	0.4435(55)	0.0102(47)	0.023(12)						
H4	2i *	0.560(11)	0.9447(59)	0.4796(49)	0.027(14)						
H2	4e *	0.509(10)	0.427(9)	0.003(8)	0.04(2)						
<i>H2</i>	<i>4e *</i>	<i>0.592(14)</i>	<i>0.460(8)</i>	<i>0.0181(71)</i>	<i>0.013(18)</i>						

* zu 50% besetzt

F. Literaturverzeichnis

- 1 H. A. Jahn, E. Teller,
Proc. Roy. Soc. (London), **A161** (1937) 220
- 2 zitiert nach A. F. Hollemann, E. Wiberg,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter Berlin New
York 1995
- 3 P. Köhler, W. Massa, D. Reinen,
Z. Anorg. Allg. Chem. **446** (1978) 131
- 4 D. R. Sears, J. L. Hoard,
J. Chem. Phys. **50** (1969) 1066
- 5 F. Hahn,
Dissertation, Universität Marburg, 1989
- 6 U. Bentrup, L. Kollditz,
J. of Thermal Anal. **33** (1988) 827
- 7 J. L. Fourquet, A. Le Bail,
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **t.26** (1989) 435
- 8 C. Frommen,
Diplomarbeit, Universität Marburg (1991)
- 9 V. Kaucic, P. Bukovec,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 1512
- 10 I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel,
Z. Kristallogr. **139** (1974) 103
- 11 Olssen,
Z. Anorg. Allg. Chem., **187** (1930) 313
- 12 CAD4-EXPRESS, Steuerungsprogramm für CAD4-Diffraktometer,
Enraf-Nonius, Delft 1992
- 13 U. Jacobs,
Dissertation, Universität Marburg, 1998
- 14 E. Dubler, L. Linowsky, J. P. Matthieu, H. R. Oswald,
Helv. Chim. Acta **60** (1977) 1589
- 15 P. Budonec, V. Kaucic,
J. Chem. Soc. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry (1977) 945
- 16 W. Massa, M. Molinier,
Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 833
- 17 U. Jacobs, L. Schröder, W. Massa, C. Elías, J. Fuentes, P. Nuñez, U. Bentrup,
Z. Anorg. Allg. Chem., eingereicht
- 18 F. C. Hawthorne,
Tschermaks Min. Petr. Mitt. **31** (1983) 121
- 19 M. P. Attfield, R. E. Morris, I. Burshtein, C. F. Campana, A. K. Cheetham,
J. Solid State Chem. **118** (1995) 412
- 20 M. Cavellec, D. Riou, J.-M. Grenèche, G. Feréy,
Inorg. Chem. **36** (1997) 2187
- 21 C. Frommen, M. Mangold, J. Pebler,
Z. Naturforsch. **51a** (1996) 939
- 22 J. Pebler, C. Frommen, M. Mangold, W. Treutmann, *Z. Naturforsch.* (1998) to be
published
- 23 J. Kanamori,

-
- 24 *J. Phys. Chem. Solids* **10**, (1959) 87
J. B. Goodenough,
J. Phys. Chem. Solids **6**, (1958) 287
- 25 M. Baehr, D. Hohlwein, A. Krimmel, C. Frommen, M. Mangold, J. Pebler,
Physica B S. 241 u. 555 (1998)
- 26 L. Schröder, G. Frenzen, W. Massa, D.-H. Menz,
Z. Anorg. Allg. Chem., **619** (1993) 1307
- 27 G. Rother, H. Worzala, U. Bentrup,
Z. Anorg. Allg. Chem., eingereicht
- 28 U. Bentrup, A. Ahmadi, H.-C. Kang, W. Massa,
Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 29 A. Ahmadi,
Diplomarbeit, Universität Marburg (1995)
- 30 L. Schröder,
Dissertation, Universität Marburg, 1995
- 31 G. Rother, H. Worzala, U. Bentrup,
Z. Krist. - New Crystal Structures, **212** (1997) 195
- 32 U. Englich, W. Massa, A. Tressaud
Acta Cryst. **C48** (1992) 6
- 33 W. Massa
Z. anorg. allg. Chem. **491** (1982) 208
- 34 J. A. Ibers ,
J. Chem. Phys., **40** (1964) 402
- 35 D. Boenigk, D. Mootz,
J. Am. Chem. Soc., **110** (1988) 2135
- 36 LCORR
Programm zur Korrektur des $\lambda/2$ -Effekts, W. Massa, Marburg **1996**
- 37 F. Hahn, W. Massa, W.,
Z. Naturforsch. **45b** (1990) 1341
- 38 U. Bentrup, L. Schröder, W. Massa,
Z. Naturforsch., Teil B, **47** (1992) 789
- 39 P. Nunez, A. Tressaud, F. Hahn, W. Massa, D. Babel, A. Boireau,
J. L. Soubeyrou,
Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research **127** (1991) 505
- 40 W. Massa,
Kristallstrukturbestimmung, B. G. Teubner, Stuttgart 1994
- 41 Programme der Firma Stoe zur Steuerung des IPDS und zur Datenaufbereitung,
Stoe GmbH, Darmstadt 1996
- 42 F. Hahn, W. Massa,
TWINXLI Version 1.1, Programm zur Aufbereitung von Beugungsdaten
verzwillingter Kristalle, Marburg (1997)
- 43 J. E. Sarneski, L. J. Brzezinski, B. Anderson, M. Didiuk, R. Manchanda,
R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, G. K. Schulte
Inorg. Chem. **32** (1993) 3265
- 44 C. Elías, P. Nuñez, X. Solans, Y. A. Tressaud,
Proceeding of IX Symposium del Compo de Cristalografic Español
- 45 W. Massa, L. Schröder, K. Harms, U. Bentrup,
14TH International Symposium on Fluorine Chemistry, Yokohama (1994) 199
- 46 G. Rother

-
- Dissertation*, Humboldt-Universität Berlin (1997)
- 47 U. Bentrup, W. Massa,
Z. Naturforsch. **46b** (1991) 395
- 48 N. Herron, R. L. Harlow, D. L. Thorn
Inorg. Chem. **32** (1993) 2985
- 49 A. J. Edwards,
J. Chem. Soc. A (1971) 2653
- 50 P. Bukovec, V. Kaucic,
Acta Cryst. **B34** (1978) 3339
- 51 P. Bukovec, V. Kaucic,
Acta Cryst. **B34** (1978) 3337
- 52 C. Frommen
Dissertation, Universität Marburg, 1995
- 53 J. Pebler, W. Massa, H. Lass, B. Ziegler,
J. Solid State Chem. **71** (1987) 87
- 54 W. Massa,
Acta Cryst. **C42** (1986) 644
- 55 R. Stief,
Diplomarbeit, Universität Marburg (1996)
- 56 W. Massa, U. Jacobs, R. Stief,
15th Int. Symposium on Fluorine Chem., Vancouver (1997)
- 57 R. Stief, C. Frommen, J. Pebler, W. Massa,
Z. anorg. allg. Chem. **624** (1998) 461
- 58 A. Altomare, G. Gascarano, C. Goiacovazzo, A. Guagliardi,
SIR92, Program for the Solution of Crystal Structures,
Acta Crystallogr. **A49 Sup.** (1993) 55
- 59 G. Frenzen, O. V. Yakubovich, O. K. Melnikov
Acta Crystallogr. **C52** (1996) 749
- 60 K. Sudarsanan, P. E. Mackie, R. A. Young
Mat. Res. Bull. **7** (1972) 1331
- 61 M. E. Lines
J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970) 101
- 62 G. S. Rushbrooke, P. J. Wood,
Mol. Phys. **1** (1958) 257 *ibid.* **6** (1963) 409
- 63 W. Massa, G. Baum, S. Drueeke
Acta Crystallogr. **C44** (1988) 167
- 64 M. Molinier, W. Massa,
Z. Naturforsch., **B47** (1992) 783
- 65 W. Massa, D. Babel,
Chem. Rev. **88** (1988) 275
- 66 W. H. Baur,
Acta Cryst. **B30** (1974) 1195
- 67 M. Ichikawa,
Acta Cryst. **B43** (1987) 23
- 68 M. Molinier, W. Massa,
J. Fluorine Chem. **57** (1992) 139
- 69 G. Brauer
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, 3. Aufl.,
F. Enke Verlag, Stuttgart 1981, S. 1582

-
- 70 R. Giovanoli, U. Leuenberger,
Helv. Chim. Acta **52** (1969) 2333
- 71 W. Krause, G. Nolze,
POWDER CELL (Version 1.8d) Programm zur Berechnung von
Röntgenpulverdiffraktogrammen
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
- 72 A. Rabenau,
Angew. Chem. **97** (1985) 1017-1032
- 73 R. Allmann,
PULVPC; Programm zur Kurzauswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen,
Universität Marburg 1991
- 74 V. Wagner, T. Degen,
DIFFRAKT Programm zur Verarbeitung von Diffraktometerdaten
V. 0.99 15.11.1996
- 75 Birkhahn, M.; Massa, W.,
INDEX, Programm zur Indizierung von Pulveraufnahmen, Marburg 1982
- 76 P. -E. Werner,
TREOR, Programm zur Indizierung von Pulverdiffraktogrammen mit trial and
error Methoden, Version Januar 1990
- 77 A. Boulton, D. Louer,
DICVOL91 Programm zur Indizierung von Pulverdiffraktogrammen mit trial and
error Methoden. *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 987
- 78 XSCANS, Steuerungsprogramm für Siemens-Diffraktometer, Siemens Analytical
X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin USA (1994)
- 79 K. Harms,
HITHETA, Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem θ -Winkel zur
Zellverfeinerung bei CAD4-Messungen, Marburg (1991)
- 80 S. Wocadlo,
XHITH, Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem θ -Winkel zur
Zellverfeinerung bei P4-Messungen, Marburg (1991)
- 81 K. Harms,
CHI90, Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem χ -Winkel für die
empirische Absorptionskorrektur bei CAD4-Messungen
- 82 S. Wocadlo,
XCHI90, Programm zur Ermittlung von Reflexen mit hohem χ -Winkel für die
empirische Absorptionskorrektur bei P4-Messungen
- 83 X-SHAPE Version 1.02, Crystal Optimisation for Numerical Absorption
Correction, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997)
- 84 G. M. Sheldrick, K. Harms,
XCAD4 Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Göttingen (1988)
- 85 Sheldrick, G.M.,
SHELXTL-PLUS Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems
Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990
- 86 G. M. Sheldrick,
SHELXS-86 -93 -96 -97, Program for the Solution of Crystal Structures,
Göttingen (1986 -93 -96 -97)
- 87 G. M. Sheldrick,
SHELXL-93 -96 -97, Program for the Refinement of Crystal Structures,

-
- Göttingen (1993 -96 -97)
- 88 X-RED 1.09,
STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997)
- 89 S. Wocadlo, K. Harms,
DOCU, Programm zur Erzeugung von Tabellen aus Kristallstrukturanalysen,
Marburg
- 90 A. L. Spek,
PLATON97 (WINDOWS-Version), Programm zur geometrischen Auswertung von
Strukturdaten, Utrecht (1997)
- 91 C. K. Johnson, M. N. Burnett
ORTEP-3 Version 1.0.2, University of Glasgow (1998)
- 92 K. Brandenburg,
DIAMOND Version 2.0c (1998), Visual Crystal Structure Information System
CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn
- 93 J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke
Schwingungsspektroskopie, **2. Aufl.**, G. Thieme Verlag Stuttgart New York (1988)
- 94 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh,
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. Aufl.,
G. Thieme Verlag Stuttgart New York (1991)
- 95 P. G. Nagorny, N. S. Slobodyanik, Z. I. Kornienko, E. S. Lugovskaya,
Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **33 (11)** (1988) 1618
- 96 P. Amorós, et al.,
Mat. Res. Bull. **24** (1989) 1347
- 97 P. Kolandaivel, R. Parthipan, S. Selvasekarapandian,
Cryst. Res. Technol. **28** (1993) 1139
- 98 P. J. Hendra, D. B. Powell,
Spectrochim. Acta, **18** (1962) 299
- 99 P. Bukovec, B. Orel, J. Šiftar,
Mh. Chem. **105** (1974) 1299
- 100 Quantum Design, San Diego, U.S.A.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von März 1996 bis Januar 1999 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Massa für die Stellung des sehr interessanten Themas sowie seine ständige und freundliche Hilfsbereitschaft. In zahlreichen Diskussionen sowie bei der Behandlung schwierigerer kristallographischer Probleme stand er stets mit Rat und Tat zur Seite.

Herrn Dr. Klaus Harms danke ich recht herzlich für seine hilfsbereite Unterstützung bei der Lösung von Soft- und Hardwareproblemen, die so manche Arbeitsschritte erleichterten.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Pebler danke ich herzlich für die Durchführung und Auswertung der magnetischen Untersuchungen, und den daraus entstandenen interessanten Diskussionen.

Ebenfalls danke ich herzlich für die Durchführung dieser Messungen Herrn M. Mangold und Herrn Dr. C. Frommen.

Mein Dank gilt auch Herrn O. Glosch für die Durchführung der TG-Messung.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise Babel, Massa und Pebler danke ich für das wunderbare Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft. Zu nennen wären hier:

Herr A. Ahmadi, Herr Dr. P. Dahlke, Herr Dr. N. Faza, Herr Dr. Ch. Frommen, Frau G. Geiseler, Frau H. Henkel, Herr Dr. H.-Ch. Kang, Herr R. Leo, Herr M. Mangold, Herr C. Pietzonka, Herr Dr. L. Schröder, Herr Dr. M. Schwarten, Frau Dr. V. Schwarten, Herr G. Seybert, Frau S. Wocadlo.

Besonders danken möchte ich an dieser Stelle meinen Freund R. Leo, nicht nur für das Korrekturlesen der Arbeit und die fachlichen Diskussionen, sondern auch für den gemeinsamen Spaß, Witz und Wahnwitz.

Frau I. Gröning möchte ich für die vielen Mitfahrmöglichkeiten von der Arbeit und anderen Anlässen danken.

Meiner Frau Sabine und meinem Sohn Oliver danke ich für die Unterstützung und Geduld, die sie auch in Zeiten von viel Arbeit entgegenbrachten. Gleichfalls danke ich meiner Mutter und meinem verstorbenen Vater für ihre Mühen und Unterstützungen auf dem langen Weg bis hierher.